

УДК 544.478-3:544.478.01:544.478.02:544.478.42:544.6.018.464:544.076.34;66.011

## ДИЗАЙН И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НАНОКОМПОЗИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ТРАНСФОРМАЦИИ БИОТОПЛИВ В СИНТЕЗ-ГАЗ И ВОДОРОД В СТРУКТУРИРОВАННЫХ РЕАКТОРАХ И МЕМБРАНАХ

© 2019 г. В. А. Садыков<sup>a, b, \*</sup>, М. Н. Симонов<sup>a, b</sup>, Ю. Н. Беспалко<sup>a, b</sup>, Л. Н. Боброва<sup>a</sup>, Н. Ф. Еремеев<sup>a</sup>, М. В. Арапова<sup>a</sup>, Е. А. Смаль<sup>a</sup>, Н. В. Мезенцева<sup>a, b</sup>, С. Н. Павлова<sup>a</sup>

<sup>a</sup>ФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
просп. акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>b</sup>ФГАОУ ВО Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: sadykov@catalysis.ru

Поступила в редакцию 20.03.2019 г.

После доработки 29.03.2019 г.

Принята к публикации 08.04.2019 г.

В представленном обзоре рассматриваются проблемы, связанные с разработкой и эксплуатацией высокоактивных и стабильных структурированных катализаторов трансформации биогаза/биотоплив в синтез-газ и водород на основе нанокристаллических оксидов со структурой флюорита, перовскита и шпинели и их наноконкомпозитов, промотированных наночастицами металлов группы Pt и сплавов на основе Ni. Специфика дизайна этих катализаторов базируется на выяснении взаимосвязей между методами их синтеза, составом, реальной структурой/микроструктурой, поверхностными свойствами, подвижностью кислорода и реакционной способностью, в значительной степени определяемой взаимодействием металл–носитель, что требует применения современных структурных, спектроскопических, кинетических методов и математического моделирования. Тонкие слои оптимизированных катализаторов, нанесенных на структурированные теплопроводящие носители, продемонстрировали высокую активность и стабильность к зауглероживанию в процессах трансформации биогаза и биотоплив в синтез-газ, а катализаторы, нанесенные на ассиметричные керамические мембраны со смешанной ионной–электронной проводимостью, позволили выделять кислород или водород из сложных смесей со 100% селективностью.

**Ключевые слова:** нанокристаллические смешанные оксиды, структуры флюорита, перовскита, шпинели, синтез, характеристика структуры, поверхности, подвижности и реакционной способности кислорода, катализ реакций трансформации биотоплив в синтез-газ, механизм, структурированные катализаторы и каталитические мембраны, рабочие параметры и стабильность, математическое моделирование.

DOI: 10.1134/S0453881119050095

### ВВЕДЕНИЕ

Производство синтез-газа с помощью методов альтернативных традиционным процессам, таким как паровая конверсия метана, в последнее время привлекает значительное внимание как по экологическим, так и по коммерческим причинам [1, 2]. Трансформация природного газа с использованием диоксида углерода (углекислотная конверсия) и превращение оксигенатов, полученных из продуктов быстрого пиролиза биомассы, — наиболее многообещающие процессы [3–21]. В ходе угле-

кислотной конверсии утилизируются дешевые нежелательные парниковые газы, что особенно важно в случае биогаза или газовых месторождений, содержащих значительное количество метана и углекислого газа. Продукт углекислотной конверсии — синтез-газ с отношением  $H_2/CO$ , близким к единице, является подходящим сырьем для последующих химических процессов, таких как синтез Фишера–Тропша и производство оксигенатов с дальнейшим синтезом жидкого топлива [3–8]. Оксигенаты, полученные путем быстрого пиролиза биомассы,

**Сокращения:** УКМ — углекислотная конверсия метана; ПККС — паровая конверсия кислородсодержащих соединений; ПКЭ — паровая конверсия этанола; ЭД — этилендиамин; YSZ — диоксид циркония, стабилизированный иттрием; ТОТЭ — твердооксидные топливные элементы; ПЭМ — просвечивающая электронная микроскопия; ПЭМВР — просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения; КР — комбинационное рассеяние; ИК — инфракрасный; ВО — изотропный температурный параметр для атомов кислорода; РФА — рентгенофазовый анализ; РФЭС — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; п. п. — полоса поглощения; ТПД — термопрограммированная десорбция; ТАР — вакуумная проточная система с импульсной подачей реагентов; ПОМ — парциальное окисление метана; EDX — рентгеновский микроанализ; ПКЭ — паровая конверсия этанола; LSFN, LSFC, LSNC — ферриты–никелаты, ферриты–кобальтиты и никелаты–кобальтиты лантана, легированные стронцием; PNC — никелаты–кобальтиты празеодима; GDC, YDC — допированный оксид церия;  $S_{уд}$  — удельная поверхность; ИРС — исходная реакционная смесь; PPI — количество пор на линейный дюйм.

считаются альтернативой ископаемому сырью для последующей каталитической паровой конверсии в синтез-газ [9–21].

Активные катализаторы для углекислотной конверсии метана (УКМ) и паровой конверсии кислородсодержащих соединений (ПККС) обычно представляют собой благородные [7–9] или переходные [3–6, 10–21] металлы, нанесенные на пористые носители. Основная проблема обоих процессов, затрудняющая их промышленное применение, – зауглероживание катализаторов и, как следствие, их дезактивация, особенно в случае дешевых Ni(Co)-катализаторов [3–6, 15–21]. Нанокристаллические оксиды со структурой флюорита, перовскита и шпинели и их наноконкомпозиты, содержащие катионы редкоземельных и переходных металлов, способные изменять свою степень окисления, обладают высокой подвижностью и реакционной способностью кислорода. Такие оксиды – одни из наиболее перспективных носителей устойчивых к зауглероживанию катализаторов превращения углеводородов или кислородсодержащих соединений в синтез-газ [22–25]. Разработка этих катализаторов требует выяснения связей между их составом, реальной структурой и микроструктурой, включая деформацию координационных полиэдров, плотность точечных и протяженных дефектов, сегрегацию некоторых элементов на поверхности нанодоменов или их перераспределение между соседними нанодоменами различного химического состава и структуры, пространственную неоднородность распределения элементов между нанодоменами сложных оксидов, зарядовое состояние нанесенных металлов, а также подвижностью и реакционной способностью кислорода. Характерной особенностью нанокристаллических/наноконкомпозитных материалов, у которых размеры доменов составляющих фаз находятся в нанодомасте (<100 нанометров), является то, что такие их функциональные характеристики, как подвижность и реакционная способность кислорода поверхности/решетки, способность активировать реагенты ( $O_2$ , мягкие окислители –  $H_2O$  и  $CO_2$  – и молекулы топлив), устойчивость к спеканию и коксованию в значительной степени определяются границами раздела, например, границами доменов в оксидных наноконкомпозитах, взаимодействием металла с носителем, в том числе, эпителией, декорированием и включением частиц металла в подложку. Следовательно, для обеспечения высокой и стабильной производительности требуются подробные исследования структурных, поверхностных и транспортных свойств этих систем, а также изучение их реакционной способности комплексом физических и кинетических методов. В условиях каталитической реакции в восстановительной атмосфере Ni-содержащие перовскиты и шпинели в зависимости от состава могут частично или полностью разлагаться с образованием наноконкомпозитов, состоящих из

частиц высокодисперсного металла или сплава, прочно связанных с остающимися оксидами. Частичное замещение никеля кобальтом [26], железом [27] и/или рутением [28], приводящее к образованию сплавов Ni-металл в восстановительных условиях реакции, также улучшает активность и стабильность перовскитных катализаторов. Аналогичным образом шпинель  $Ni_{0.6}Co_{1.2}Mn_{1.2}O_4$  продемонстрировала высокую и стабильную активность в паровой конверсии этанола (ПКЭ) [29].

Для практического применения наноконкомпозитные активные компоненты наносили в виде пористых слоев на поверхность структурированных подложек (микроканальные пластины, ячеистые пеноматериалы, блочные носители сотовой структуры, и т.д.) или на поверхность кислород- и протонпроводящих мембран и испытывали в процессах превращения топлив в синтез-газ в структурированных/мембранных реакторах [22, 23, 25, 30–38], что потребовало анализа их производительности с использованием математической модели для описания процессов активации и транспорта кислорода и водорода [22, 34–38].

В настоящем обзоре рассматриваются основы дизайна вышеуказанных катализаторов, их функциональные свойства и характеристики в структурированных реакторах и каталитических мембранах.

## 1. ОСНОВЫ СИНТЕЗА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ/ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Способ синтеза нанокристаллических/наноконкомпозитных материалов должен обеспечивать высокую химическую однородность получаемых сложных оксидов наряду с их высокой дисперсностью. Для этой цели используются такие методы, как совместное осаждение, гидротермальный метод, сольватермальный метод, золь-гель-цитратный метод и метод сложноэфирных полимерных предшественников (Пекини), микроэмульсии, микроволновый метод, сонохимический метод, синтез в реакциях горения и пиролиз с распылением, лазерное электродиспергирование [23–28, 39–47]. Среди передовых методов следует упомянуть синтез смешанных оксидов в проточном режиме, в том числе в сверхкритических спиртах, обеспечивающий быстрое и непрерывное производство наночастиц [44–47]. Как правило, традиционное соосаждение щелочным раствором, добавляемым в смешанный раствор солей металлов, различающихся кислотно-основными свойствами, не позволяет приготовить однофазные сложные оксиды [47]. Следует отметить, что синтез смешанных оксидов церия-циркония в сверхкритических спиртах без добавления сильных комплексообразующих агентов (комплексонов, таких как ацетилацетон и т.п.) приводит к образованию побочных фаз, в то время как добавление комплексона дает возможность получать одно-

фазные образцы с необходимой однородностью пространственного распределения катионов [45].

Более детальная информация о влиянии метода приготовления на структурные и текстурные характеристики сложных оксидов со структурой шпинели, рассматриваемые ниже, приведена в табл. 1. Как следует из этих данных, свойства оксидов действительно варьируются в широких пределах, что требует выбора адекватных методов синтеза для получения воспроизводимых характеристик катализаторов. В представленном обзоре будут рассмотрены свойства оксидов, приготовленных методом Пекини и синтезом в сверхкритических спиртах.

### 1.1. Синтез методом Пекини

Среди множества способов приготовления катализаторов высокая пространственная однородность распределения катионов в смешанных оксидах обеспечивается методом так называемых сложноэфирных полимерных предшественников (метод Пекини) с такими хелатирующими агентами, как лимонная кислота, этилендиамин (ЭД) и этиленгликоль [40]. С использованием метода Пекини были получены однофазные нанокристаллические сложные оксиды со структурой флюорита (допированный оксид церия—циркония) [25, 41, 62–66], перовскита [23, 27, 28] и шпинели [67]. В случае синтеза смешанных Се—Zr-оксидов даже метод Пекини с применением водных растворов реагентов не позволил обеспечить равномерное пространственное распределение катионов Се, Zr или допирующих катионов (Pr, Sm, Gd, La) [62–65], что было достигнуто только при использовании растворов этиленгликоля [41]. Для синтеза нанокompозитных каталитических анодных материалов ( $\text{Pr}_{0,30-x}\text{Sm}_x\text{Ce}_{0,35}\text{Zr}_{0,35}\text{O}_2/\text{La}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{Cr}_{0,8}\text{O}_3 + \text{NiO} + \text{YSZ}$  и т.д.) твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) метод Пекини был модифицирован. Приготовление проводили путем диспергирования нанопорошков твердого электролита (диоксида циркония, допированного иттрием, и т.д.) в растворе, содержащем все другие компоненты. После того как образцы были высушены, образовавшийся твердый остаток разлагали на воздухе при  $500^\circ\text{C}$ , а затем прокаливали при  $700^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. Была также получена серия нанокompозитов, состоящих как минимум из двух фаз (перовскит + флюорит для создания катодов ТОТЭ, мембран с избирательной проницаемостью кислорода и т.д.) с помощью ультразвукового диспергирования смеси нанопорошков сложных оксидов в изопропанол с добавлением поливинилбутирала [30–33].

Поскольку значения удельной площади поверхности перовскитов, приготовленных по методу Пекини, находятся в диапазоне  $10\text{--}15\text{ м}^2/\text{г}$ , что недостаточно для синтеза эффективных структурированных катализаторов, оксиды ( $10\text{--}20\text{ вес. \% LnNi}_{0,9}\text{Ru}_{0,1}\text{O}_3$ ) были нанесены на носи-

тель  $\text{MgO}\text{--}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  путем пропитки водным раствором соответствующих солей с последующим прокаливанием при  $700^\circ\text{C}$  [68, 69]. Хотя для промотированных Ru + Ni шпинелей  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ , допированных катионами Zn и Fe, удельная площадь поверхности была достаточно высокой (до  $100\text{ м}^2/\text{г}$ ), их также наносили на оксид алюминия, допированный Mg, для повышения их устойчивости к спеканию [68].

В то время как для массивных и нанесенных на подложку перовскитов, содержащих Ni + Ru, наночастицы сплава на поверхности катализаторов были получены их сегрегацией при восстановительной обработке, для всех других носителей на основе флюоритов и шпинелей металлы (Ni, металлы Pt-группы) были нанесены методом пропитки по влагоемкости растворами соответствующих солей [25, 41, 65, 67, 68].

### 1.2. Синтез в сверхкритических спиртах

Использование растворителей в сверхкритическом состоянии является основой нового метода синтеза сложных оксидов в среде сверхкритических флюидов. Более того, этот метод, называемый также сольвотермальным, может быть успешно применен для получения различных неорганических материалов, таких как металлы, полупроводники, нитриды, оксиды и т.д. с контролируемым размером частиц, в том числе сложного состава и структуры. Процесс синтеза нанодисперсных частиц материала с помощью вышеуказанного метода можно проводить и в непрерывном режиме. Основные преимущества синтеза с применением сверхкритических флюидов — это обеспечение высокой удельной площади поверхности оксида, равномерное пространственное распределение элементов и легкое масштабирование процесса, что делает его привлекательным для получения наноматериалов с контролируемыми объемными и поверхностными характеристиками [70]. В частности, в качестве носителя катализатора представляет интерес сложный оксид состава  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-\delta}$  с равномерным пространственным распределением элементов.

Образцы сложных оксидов общего состава  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-\delta}$  были синтезированы сольвотермальным методом с использованием сверхкритического этанола и изопропанола. Предшественниками служили  $\text{Zr}(\text{OBu})_4$ ,  $\text{ZrOCl}_2$  и  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Растворы предшественников Се и Zr готовили путем растворения в изопропанол. Двойной молярный избыток ацетилацетона добавляли в раствор предшественника Zr. В раствор оксихлорида Zr приливали 5-кратный молярный избыток муравьиной кислоты. Приготовленные растворы смешивали в требуемом стехиометрическом соотношении. Смесь подавали в смеситель со скоростью 5 мл/мин вместе с горячим ( $300^\circ\text{C}$ ) изопропанолом (9 мл/мин). Синтез проводили при температуре  $400\text{--}480^\circ\text{C}$  и давлении  $120\text{--}140\text{ атм}$ . После выхода из реактора и сброса

Таблица 1. Влияние способа приготовления на характеристики шпинельных катализаторов

Метод приготовления	Предшественник катализатора и используемые реагенты	Фазовый состав и структурные особенности	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Реакция	Ссылка
Соосаждение	ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Нитраты, водный аммиак	Шпинель с размером кристаллитов 22 нм ( $T = 700^\circ\text{C}$ )	Нет данных	Каталитическое сжигание толуола	48
	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Нитраты, NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	Шпинель (10 нм) + немного периклаза MgO (4.3 нм) ( $T = 850^\circ\text{C}$ )	Нет данных	Паровая конверсия метанола	49
	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Нитраты, хлориды, NaOH, NH <sub>4</sub> OH или H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	С использованием NaOH или щавелевой кислоты получена чистая шпинель, с использованием NH <sub>4</sub> OH – смесь шпинели и Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , с размерами кристаллитов 9–20 нм	16–96	Сжигание этанола	50
Полимерные предшественники/комплексоны	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Нитраты, лимонная кислота, водный аммиак	Поликристаллическая шпинель MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> с размерами кристаллитов 20–25 нм ( $T = 900^\circ\text{C}$ )	17.4	–	51
	Cu <sub>x</sub> Mn <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub> Нитраты, мочевины	Шпинель Cu <sub>1.5</sub> Mn <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub> и Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $T = 550^\circ\text{C}$ )	<9	Паровая конверсия метанола	52
	Mn <sub>1-x</sub> Zn <sub>x</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Нитраты, лимонная кислота, глицерин, мочевины	Однофазная шпинель получена после прокаливании в N <sub>2</sub> при $x = 0.25$ ( $T = 700^\circ\text{C}$ )		–	53
	MAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (M = Ni, Co, Zn) Нитраты, лимонная кислота, глицерин	Однофазные шпинели с размерами кристаллитов 12–34 нм ( $T = 1000^\circ\text{C}$ )	Нет данных	–	54
	ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Нитраты, лимонная кислота (+глицерин)	Фаза шпинели с размерами кристаллитов 23 (33) нм ( $T = 700^\circ\text{C}$ )	Нет данных	Каталитическое сжигание толуола	48
	NiM <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (M = Al, Fe, Mn) Нитраты, лимонная кислота	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> и NiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> разлагались в условиях реакции, но NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> был стабилен ( $T = 900^\circ\text{C}$ )	36	Паровая конверсия этанола	55

Таблица 1. Продолжение

Метод приготовления	Предшественник катализатора и используемые реагенты	Фазовый состав и структурные особенности	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Реакция	Ссылка
Гидро/сольвогетермальный	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Хлориды, NaOH	$T = 150/250^{\circ}\text{C}$ , время гидротермальной обработки 2–20 ч. Шпинель CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> с примесями Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Co(OH) <sub>2</sub> и FeOOH, размеры кристаллитов 14–55 нм.	62–119	Сжигание этанола	50
	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Нитраты, ЦТАБ	рН 12, время старения 4 ч, $T$ автоклава 180°C, размер кристаллитов 7.9–23.9 нм Чистая фаза шпинели при $T > 600^{\circ}\text{C}$	16.7–54.6	Окисление CO	56
Распылительная сушка	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Сочетание метода микрофлюидизации и процесса лиофильной сушки распылением	Нет данных	–	57
	CaO/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Нитраты	Ультразвуковая распылительная сушка при $T = 1100^{\circ}\text{C}$ , пористые сферические агломераты ~1 мкм, размер кристаллитов 5–10 нм	76–110	–	58
Микроэмульсии	MAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (M = Mg, Co, Zn) Обратные и взаимно непрерывные микроэмульсии	$T = 800^{\circ}\text{C}$ , фазы нормальной и обращенной шпинелей, мезопористые, размер частиц < 100 нм	150–250	Реакция NO + CO	59
Сверхкритический	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Нитраты, этанол	Шпинель NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + немного $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , размер кристаллитов 37–107 нм, $T = 650$ (900) <sup>o</sup> C	~25 (7)	–	60
Механохимический	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Нитраты, лимонная кислота	$T = 700–1000^{\circ}\text{C}$ ГЦК структура шпинели MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , формирование фазы при $T > 600^{\circ}\text{C}$ , размер кристаллитов 6–22 нм	9–111	Паровая конверсия метана	61

давления продукт охлаждали в теплообменнике и собирали в резервуар-хранилище. Твердый осадок отделяли от маточного раствора методом декантации. Полученные осадки сушили, а затем прокачивали при 600°C в течение 2 ч [45–47].

## 2. ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В этом разделе рассматриваются реальная/дефектная структура, свойства поверхности, прочность связывания, подвижность и реакционная способность кислорода в наноконкомпозитных материалах и катализаторах на основе оксидов со структурой флюорита, перовскита и шпинели.

### 2.1. Структурные особенности

Для нанокристаллических флюоритоподобных оксидов, таких как, например, допированный диоксид церия и смешанные Ce–Zr-оксиды, детальный анализ их реальной/атомной структуры современными методами (ПЭМ высокого разрешения с элементным картированием, рентгеноструктурные исследования с использованием синхротронного излучения и нейтронографии с полнопрофильным анализом профиля дифракционных пиков, широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей, ИК- и КР-спектроскопии) дал возможность выяснить влияние отношения Ce/Zr, природы и содержания допирующей примеси и температуры спекания на плотность точечных/протяженных дефектов и специфику строения локальных координационных сфер катионов Ce и Zr [25, 41, 62–67, 71–74]. Крайне важно отметить, что в случае оксида  $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$   $y$ , обладающего максимальной подвижностью кислорода среди всех оксидов Ce–Zr–O, допирование редкоземельными катионами Ln (Ln = La, Gd, Pr, Sm) с содержанием до 30 ат. % в образцах  $(\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-y}$  позволило стабилизировать псевдокубическую структуру в гидротермальных условиях, уменьшить размеры доменов и перестроить координационные сферы. Было показано, что в этих образцах влияние хорошо развитых доменных границ на подвижность кислорода может быть существенным. Изотропный температурный параметр для атомов кислорода (ВО) повышается с увеличением содержания Pr из-за возрастания содержания  $\text{Pr}^{4+}$  и сложной перестройки кислородной подрешетки, что, предположительно, и способствует большей подвижности кислорода [73].

Свежеприготовленный образец наноконкомпозита  $\text{Ru}/\text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{O}_3 + 10\% \text{NiO} + 10\% \text{YSZ}$  главным образом состоит из перовскитоподобной фазы, а рефлексы на кривых РФА, соответствующие фазам NiO и YSZ, очень слабы. Следовательно, катионы Ni и Ru в основном растворяются в поверхностных слоях частиц перовскита. Добавление YSZ помогает разупорядочить струк-

туру перовскита и предотвращает спекание благодаря образованию границ раздела между доменами перовскита/флюорита [23].

Перовскиты состава  $\text{LnFe}_{0.7-x}\text{Ru}_x\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  (Ln = La, Pr, Sm;  $x = 0-0.1$ ), синтезированные по модифицированному методу Пекини, представляют собой однофазные образцы с ромбической структурой. В восстановительных условиях они превращаются в композиты, состоящие из наночастиц сплава Ni–Fe–(Ru) и оксидов лантаноидов,  $\text{LnO}_x$ , эпитаксиально связанных с оставшимися частицами перовскита Ln–Fe–O [23, 28].

Приготовленные методом Пекини оксиды  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnCr}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Cr}_2\text{O}_4$  и  $\text{MnCr}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_4$  со структурой шпинели имеют удельную поверхность  $\sim 100$  м<sup>2</sup>/г. В составе этих образцов обнаружена примесь 2–40% оксида (Cr, Mn)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> со структурой корунда, формирующейся из-за сегрегации фазы Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в окислительных условиях. Содержание примеси уменьшается в образцах, допированных катионами Fe и Zn, которые стабилизируют структуру шпинели [68]. Нанесение Ru + Ni на вышеуказанные оксиды дополнительно снижает долю примеси со структурой типа корунда благодаря легкому внедрению катионов Ni в поверхностные слои частиц смешанного оксида, стабилизируя шпинельную структуру. Сильные локальные вариации контраста, наблюдаемые на ПЭМВР-изображениях нанодоменов образцов шпинелей, промотированных Ru + Ni, свидетельствуют о локальной кластеризации этих катионов [68].

После нанесения на поверхность оксида алюминия, допированного магнием, шпинелеподобных или перовскитоподобных ( $\text{LnNi}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3$ ) оксидов новых рефлексов на рентгеновских дифракционных картинах не возникает из-за образования эпитаксиальных слоев и включения катионов Ln, Ru и переходных металлов в поверхностные слои частиц носителя. По данным ПЭМ восстановление катализаторов в водородной среде приводит к образованию частиц сплава Ni–Ru, сильно взаимодействующих с кластерами MnCr(Fe, Zn) или  $\text{LnO}_x$  на поверхности  $\text{LnMg}-\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Все синтезированные в сверхкритических спиртах порошки твердого раствора  $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$  имеют близкую морфологию – сферические агломераты, собранные из более мелких разнообразно ориентированных частиц. Согласно результатам ПЭМ на поверхности образцов частицы оксида никеля имеют размеры от 20 до 40 нм. На дифрактограммах присутствуют только широкие отражения, соответствующие пространственной группе Fm3m псевдокубической фазы твердого раствора  $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$  с размером кристаллитов  $\sim 5.5$  нм. Важно отметить, что использование ацетилацетона в качестве комплексона позволяет получить однородный однофазный твердый раствор  $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  [45, 46].

## 2.2. Свойства поверхности

Согласно данным РФЭС и масс-спектрометрии вторичных ионов для допированных образцов смешанных Се–Zr-оксидов самой важной особенностью является поверхностное обогащение более крупными катионами Pr, Се и La, при этом поверхность обедняется катионами меньшего размера, такими как Zr и Gd. Это говорит о том, что доменные границы также насыщаются крупными катионами, которые влияют на их транспортные свойства [72, 73]. В поверхностном слое шпинели  $MnCr_2O_4$  повышено содержание марганца: отношение Cr/Mn находится в диапазоне 0.87–1.34, снижаясь при нанесении Ni, Ru, Ru + Ni и при восстановлении водородом. В окисленной шпинели Mn находится в состояниях  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$  с энергией связи 641.60 и 643.3 эВ соответственно, а в восстановленном состоянии появляется  $Mn^{2+}$  (энергия связи ~640 эВ). Поскольку ионный радиус катиона  $Mn^{2+}$  составляет ~0.09 нм по Гольдшмиду, превышая ионный радиус  $Cr^{3+}$  (0.064 нм) и  $Mn^{3+}$  (0.07 нм), то именно это различие в размерах катионов отвечает за обогащение марганцем поверхности шпинелей, полученных по методу Пекини, для которого характерна восстановительная атмосфера на ранних стадиях окисления полиэфирного полимерного предшественника на воздухе. Поскольку прочность связи  $Mn^{3+/4+}-O$  ниже, чем связи  $Cr^{3+}-O$ , это обеспечивает большую подвижность и реакционную способность кислорода, локализованного на поверхности и доменных границах шпинели, что важно для высокой устойчивости к закоксовыванию этих катализаторов в конверсии топлив.

Для образцов с Pt, нанесенной на допированный цирконием диоксид церия, предварительно обработанный в  $O_2$ , наблюдается три различных состояния Pt с энергией связи 71, 72 и 75 эВ, соответствующих степеням окисления 0, 2+ и 4+. Это указывает на сильную стабилизацию катионов Pt флюоритоподобными носителями, особенно в случае их допирования катионами празеодима [62, 63]. Для образцов с нанесенной Pt методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО выявлено несколько типов состояния платины, а именно  $Pt^0$  (полосы, соответствующие линейным карбонилам, в диапазоне 2046–2084  $cm^{-1}$ ),  $Pt^+$  (2125–2140  $cm^{-1}$ ) и  $Pt^{2+}$  (2170–2180  $cm^{-1}$ ) [63, 65, 73]. Наибольшая интенсивность полосы, относящаяся к  $Pt^{2+}-CO$ , для допированных лантаном образцов объясняется положительной ролью крупнейших и сильно основных катионов La в стабилизации катионов Pt. Методом ИК-спектроскопии не наблюдаются частицы  $Pt^{4+}$ , детектируемые методом РФЭС, так как даже при 77 К они, по-видимому, окисляют СО, восстанавливаясь до более низких зарядовых состояний. Следовательно, уникальная способность нанокристаллических носителей на основе допированного цирконием диоксида церия стабилизировать катионное со-

стояние Pt является яркой демонстрацией сильного взаимодействия металл–носитель.

Для Ni, нанесенного на нанокристаллические образцы смешанных Се–Zr-оксидов, характерно сильное взаимодействие с носителем, что выражается во внедрении катионов Ni в поверхностный слой, а также в декорировании кластеров Ni оксидными соединениями системы Се–Zr–O, что приводит к преимущественному появлению полос, соответствующих терминальным карбонилам (п. п. Ni–CO при ~2105  $cm^{-1}$ ) [41]. Это означает, что на поверхности таких наноконкомпозитных катализаторов соседние атомы Ni отсутствуют из-за разбавления ансамблей атомов Ni оксидными фрагментами Се–Zr–O. Такой же эффект – преобладание терминальных карбониллов Ni/Ru – наблюдался для всех нанокристаллических носителей (шпинель, перовскит и т.д.) с нанесенными металлами Ni + Ru, образующими сплавы при восстановлении [68]. Вышеуказанные эффекты разбавления и декорирования очень важны для предотвращения образования различных углеродных форм, таких как волокна, графитовый углерод и т.д., на наночастицах Ni, где для такого зародышеобразования необходимы ансамбли с одинаковыми поверхностными атомами (число атомов >6), а также координационно-ненасыщенные центры на ступенчатых гранях [23, 75].

## 2.3. Прочность связи, подвижность и реакционная способность кислорода

Для смешанных оксидов со структурами флюорита, перовскита и шпинели прочность связи с кислородом в исходном окисленном состоянии, оцененная с помощью методов импульсной микрокалориметрии, термопрограммированной десорбции (ТПД)  $O_2$  и рассчитанная полуэмпирическим методом взаимодействующих связей, составляет ~150–200 кДж/моль  $O_2$ , что соответствует терминальным формам кислорода M–O, расположенным в том числе на дефектных центрах поверхности [76, 77]. Исследования методом ТПД  $O_2$  подтвердили, что терминальные формы кислорода могут десорбироваться в промежуточном интервале температур в количествах до 1–2 монослоев. Это указывает на их частичное восполнение за счет миграции из приповерхностных слоев [63, 65, 66]. После удаления более одного монослоя кислорода импульсами СО или  $CH_4$  прочность связи кислорода поверхности увеличивается до 650 кДж/моль для флюоритов и ~400 кДж/моль для шпинелей, что отвечает мостиковым формам кислорода  $M_2O$  [76–80]. В стационарном состоянии этих катализаторов в реакциях углекислотной конверсии  $CH_4$ , паровой конверсии/парциального окисления EtOH и паровой конверсии СО прочность связи кислорода поверхности также определяется его мостиковыми формами, которые легко восполняются импульсами  $CO_2$  или  $H_2O$  с образованием СО и  $H_2$  в качестве продуктов [78–81].

Оценка подвижности кислорода для этих катализаторов на основе флюорита, перовскита и шпинели методами гетерообмена изотопов кислорода с  $^{18}\text{O}_2$  или  $\text{C}^{18}\text{O}_2$  [31, 38, 79], изотопного обмена в стационарных условиях реакции (SSITKA) [79, 82, 83] и изучение кинетических релаксационных процессов [82–85] показали, что коэффициенты диффузии кислорода достаточно высоки (до  $10^{-12}$   $\text{см}^2/\text{с}$  при  $700^\circ\text{C}$ , табл. 2), чтобы обеспечить эффективный перенос на границу раздела металл–носитель кислорода, необходимого для преобразования активированных молекул топлив в синтез-газ [14, 86]. Исследования методами подачи малых импульсов реагентов в проточной вакуумной установке (TAP) [79] и импульсной микрокалориметрии [78–81] подтвердили, что эти катализаторы действуют по бифункциональной схеме Марса ван Кревелена с независимой активацией молекул топлив и окислителей на разных центрах поверхности. Следует отметить более быструю диффузию кислорода в случае смешанных оксидов церия–циркония, допированных Pt, а также в образцах шпинели (табл. 2).

Для спеченного при  $1000^\circ\text{C}$  нанокompозита  $\text{PrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3\text{--Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  со смешанной ионно-электронной проводимостью, используемого для создания кислородпроводящих мембран (см. ниже раздел 6.1), методом изотопного гетерообмена кислорода с  $\text{C}^{18}\text{O}_2$  было продемонстрировано сосуществование быстрого и медленного каналов диффузии кислорода [31]. Быстрый транспорт кислорода происходит путем диффузии через нанодомены флюорита с внедренными катионами Pr, перенесенными из перовскита в флюорит с формированием среднего состава доменов  $\text{Ce}_{0.65}\text{Pr}_{0.25}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ , и через границы доменов перовскит–флюорит (табл. 2), в то время как медленная диффузия – через домены перовскита.

### 3. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОКСИДОВ В РЕАКЦИЯХ ТРАНСФОРМАЦИИ БИОТОПЛИВ В СИНТЕЗ-ГАЗ

В этом разделе рассмотрено влияние природы наночастиц металла и носителя, взаимодействия металл–носитель и подвижности/реакционной способности кислорода на активность, кинетические характеристики и устойчивость катализаторов к коксованию.

#### 3.1. Смешанные оксиды церия–циркония

Для смешанных оксидов церия–циркония, допированных La, Pr или Gd и промотированных Pt, каталитическая активность в реакции парциального окисления метана (ПОМ) в разбавленной реакционной смеси коррелирует с дисперсностью Pt, контролируемой способностью окисленного образца стабилизировать катионы  $\text{Pt}^{2+}$ , из которых в условиях реакции образуются не-

большие реакционноспособные кластеры Pt [63, 65, 72, 89]. Этому способствуют большой размер допирующего катиона (La) и развитая сеть границ нанодоменов. При сравнимой дисперсности Pt наилучшие характеристики были продемонстрированы катализатором, допированным La, что коррелирует с самой высокой подвижностью поверхностного и приповерхностного кислорода, контролируемой силой связей Ce–O в поверхностном слое, обогащенном La [62, 63]. При автотермической конверсии ацетона активность в основном определяется подвижностью кислорода, необходимой для предотвращения коксования поверхности и наибольшей для образца  $\text{Pt}/\text{Pr}_{0.3}\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_2$  [63, 89]. В реакции ПОМ или УКМ в условиях близких к реальным были изучены каталитические свойства активных компонентов на основе флюоритоподобного оксида, закрепленных на внутренних стенках одиночных треугольных корундовых каналов, вырезанных из блоков сотовой структуры [72, 89–92]. Это позволило избежать любых температурных градиентов по длине слоя катализатора, которые могли бы появиться из-за сильной экзотермичности реакции полного окисления  $\text{CH}_4$  или эндотермичности реакции УКМ. Для допированных оксидов церия–циркония, промотированных Pt, при  $700^\circ\text{C}$  удельные константы скорости первого порядка обеих реакций были в несколько раз выше в случае образцов с дополнительным допирующим катионом – Pr [47, 92, 93], что коррелирует с большей подвижностью кислорода в этих образцах (табл. 2). Для того же типа носителя на основе оксида  $\text{SmPrCeZrO}_2$  удельная константа скорости в стационарном состоянии ( $k$ ) при  $800^\circ\text{C}$  была выше у нанесенных рутениевых катализаторов ( $\sim 7 \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-2}$ ), чем у платиновых ( $\sim 2 \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-2}$ ) (рис. 1).

Активность катализаторов с нанесенным Ni значительно ниже – удельная константа скорости составляет только  $0.25 \text{ с}^{-1} \text{ м}^{-2}$  при  $800^\circ\text{C}$ , что объясняется зауглероживанием катализатора. Это согласуется с существенно большей активностью образца, содержащего  $\text{LaNiO}_3$ , когда небольшие кластеры Ni, образующиеся в условиях реакции, стабилизируются путем декорирования с помощью гидроксикарбонатных соединений La, что препятствует зауглероживанию. Катализаторы состава  $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  с однофазными нанодоменами смешанных оксидов с пространственно однородным распределением катионов Ce и Zr (что способствует увеличению подвижности кислорода) могут быть получены либо методом Пекини с растворами этиленгликоля [41], либо в сверхкритических спиртах с добавлением комплексообразующих агентов [45–47]. Высокая и стабильная производительность таких катализаторов сохраняется даже при  $600^\circ\text{C}$ , эффективные константы скорости 1-го порядка равны 1.6 и  $4.1 \text{ с}^{-1} \text{ см}^{-2}$  соответственно.

Комбинация Ru и Ni обеспечивает неаддитивное повышение активности за счет образования в

**Таблица 2.** Коэффициенты диффузии кислорода при 700°C по границам зерен  $D_{\text{interface}}$  и в объеме  $D_{\text{bulk}}$  для оксидов, катализаторов и нанокompозитов, измеренные методами изотопного обмена кислорода с  $^{18}\text{O}_2$  и  $\text{C}^{18}\text{O}_2$  в статическом и проточном реакторах

Образец, тип обмена	$D_{\text{bulk}}$ , $\text{см}^2/\text{с}$	$D_{\text{interfaces}}$ , $\text{см}^2/\text{с}$
Pt/Pr <sub>0.3</sub> Ce <sub>0.35</sub> Zr <sub>0.35</sub> O <sub>2-δ</sub> , $^{18}\text{O}_2$	$4 \times 10^{-14}$	$>3.3 \times 10^{-11}$
Pt/Pr <sub>0.3</sub> Ce <sub>0.35</sub> Zr <sub>0.35</sub> O <sub>2-δ</sub> , $\text{C}^{18}\text{O}_2$	Нет данных	$>2 \times 10^{-12}$
Pt/La <sub>0.3</sub> Ce <sub>0.35</sub> Zr <sub>0.35</sub> O <sub>2-δ</sub> , $^{18}\text{O}_2$	$4 \times 10^{-15}$	от $5 \times 10^{-13}$ до $7 \times 10^{-13}$
LaNiPt/Pr <sub>0.15</sub> Sm <sub>0.15</sub> Ce <sub>0.35</sub> Zr <sub>0.35</sub> O <sub>2-δ</sub> , $^{18}\text{O}_2$	$3 \times 10^{-14}$	$>2.5 \times 10^{-11}$
LaNiPt/Pr <sub>0.15</sub> Sm <sub>0.15</sub> Ce <sub>0.35</sub> Zr <sub>0.35</sub> O <sub>2-δ</sub> , $\text{C}^{18}\text{O}_2$	Нет данных	$>5 \times 10^{-12}$
Co <sub>1.8</sub> Mn <sub>1.2</sub> O <sub>4</sub> , $^{18}\text{O}_2$	$8 \times 10^{-13}$	Нет данных
Ni <sub>0.33</sub> Co <sub>1.33</sub> Mn <sub>1.33</sub> O <sub>4</sub> , $^{18}\text{O}_2$	$1.5 \times 10^{-12}$	Нет данных
Ni <sub>0.6</sub> Co <sub>1.2</sub> Mn <sub>1.2</sub> O <sub>4</sub> , $^{18}\text{O}_2$	$10^{-11}$	Нет данных
PrNi <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub> -Ce <sub>0.9</sub> Y <sub>0.1</sub> O <sub>2-δ</sub> -нанокompозит, $\text{C}^{18}\text{O}_2$	$10^{-11}$ - $10^{-9}$	$10^{-8}$ - $10^{-7}$
Ce <sub>0.65</sub> Pr <sub>0.25</sub> Y <sub>0.1</sub> O <sub>2-δ</sub> , $\text{C}^{18}\text{O}_2$	$10^{-8}$	Нет данных
Ni/Pr <sub>0.2</sub> Ce <sub>0.4</sub> Zr <sub>0.4</sub> O <sub>2-δ</sub> , $\text{C}^{18}\text{O}_2$	$4.8 \times 10^{-12}$	Нет данных
Ni <sub>0.5</sub> Cu <sub>0.5</sub> O/Nd <sub>5.5</sub> WO <sub>11.25-δ</sub> -нанокompозит, $\text{C}^{18}\text{O}_2$	Быстрая $2.2 \times 10^{-11}$ Медленная $\sim 10^{-13}$	Нет данных

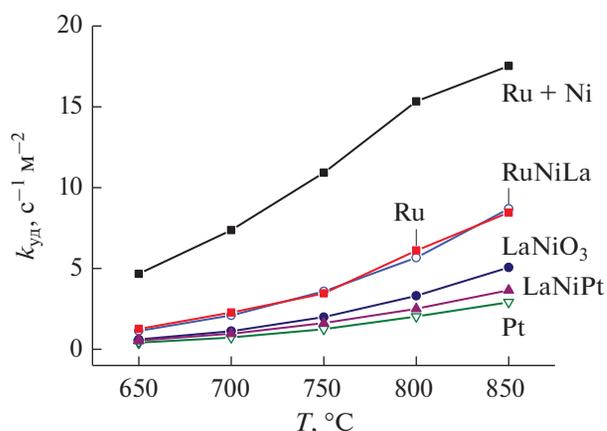
Примечание. В таблице использованы данные работ [29, 31–33, 79–82, 87, 88].

условиях реакции устойчивых к коксованию наночастиц сплава Ru–Ni. В то же время, при комбинации Ru с LaNiO<sub>3</sub> активность существенно ниже, возможно, из-за чрезмерного декорирования наночастиц металлического сплава частицами гидроксикарбоната La в реакционной среде. Действительно, доступная металлическая поверхность для образца RuLaNi/SmPrCeZr, оцененная по результатам хемосорбции CO при комнатной температуре, составляет  $\sim 0.05 \text{ м}^2/\text{г}$ , что на порядок ниже, чем таковая для образца (Ru + Ni)/SmPrCeZr ( $0.5 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Следовательно, удельная константа скорости реакции, связанная с единицей поверхности доступного металла, в два–три раза выше для образца RuLaNi/SmPrCeZr из-за развитой границы раздела металл–оксид.

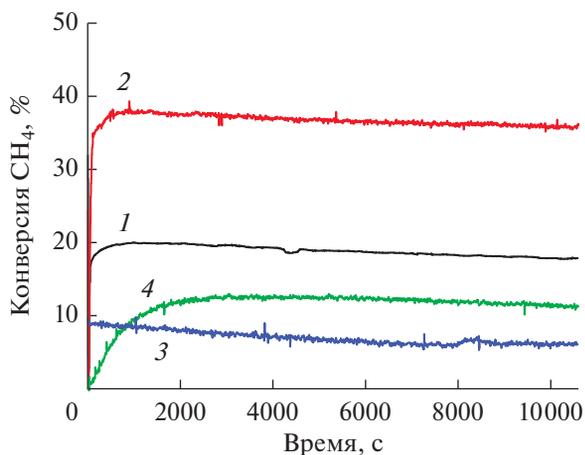
В реакции паровой конверсии этанола с применением как разбавленной, так и концентрированной исходной реакционной смеси были исследованы образцы оксида алюминия, допированного La, с нанесенными смешанными оксидами церия–циркония, допированными Pr или Sm и промотированными Pt, Ru, Cu, Cu + Ni, приготовленные стандартным методом пропитки с использованием роботизированной рабочей станции [94]. Наибольшей эффективностью и устойчивостью к закоксовыванию в обоих типах реакционной смеси обладал промотированный Ru образец Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.4</sub>Sm<sub>0.2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что коррелирует с подвижностью и реакционной способностью кислорода. Хотя при температурах  $\sim 650^\circ\text{C}$  селективность по этилену была значительной из-за действия кислотных центров носителя, при высоких (до  $800^\circ\text{C}$ ) температурах она снижалась до нуля благодаря эффективному превращению всех компонентов в синтез-газ.

Множество различных активных компонентов, в том числе смешанных оксидов церия–цир-

кония, допированных Pr (La) и промотированных металлами, наносили на малоразмерные сотовые структурированные подложки, состоящие из фехралевой сетки, предварительно покрытой защитным слоем корунда, а затем тонким слоем допированного лантаном γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [22, 67, 72, 95]. Их тестирование в реакциях паровой конверсии метана, этанола и ацетона в реалистичных исходных реакционных смесях продемонстрировало корреляцию между подвижностью кислорода и стабильностью катализаторов в этих трех реакциях, при этом наибольшие скорости превращения наблюдались в случае PrCeZrO, промотированного LaNiPtO. Это можно объяснить образованием наночастиц сплава Ni–Pt, способных к сильному вза-



**Рис. 1.** Зависимости удельных констант первого порядка реакции углекислотной конверсии метана в присутствии образцов на основе флюоритоподобного оксида Sm<sub>0.15</sub>Pr<sub>0.15</sub>Ce<sub>0.35</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>2</sub>, с разными нанесенными металлами от температуры. Исходная реакционная смесь 10 об. % CH<sub>4</sub> + 10 об. % CO<sub>2</sub> в He, время контакта 0.01 с.



**Рис. 2.** Зависимость конверсии метана от времени проведения реакции УКМ на катализаторах на основе смешанных оксидов церия–циркония: 1 – 5% Ni/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> (Пекини); 2 – 5% Ni/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> (сверхкрит.); 3 – (2.5% Ni + 2.5% Co)/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>; 4 – (2.5% Ni + 2.5% Cu)/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>. Время контакта 7.5 мс, T = 700°C, исходная реакционная смесь 15 об. % CH<sub>4</sub> + 15 об. % CO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>.

имеющему с флюоритоподобным смешанным оксидом, в составе которого имеется обладающий высокой подвижностью и реакционной способностью кислород. По сравнению с вышеуказанным составом промотированный Pt активный компонент показал более низкую производительность, а добавление Ru лишь немного улучшило ее.

Был проведен синтез смешанных оксидных носителей Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> сольвотермальным методом с использованием сверхкритического изопропанола. Каталитические свойства и стабильность работы наноматериалов на основе оксидов церия–циркония, полученных этим методом и промотированных Ni и Cu/Co, были изучены в реакции УКМ (рис. 2).

Совместное с никелем нанесение Co или Cu приводит к снижению конверсии метана. Результаты ПЭМ показали наличие углеродных включений разной морфологии на образце, промотированном Ni–Cu. Помимо образования кокса на этом катализаторе после реакции были обнаружены крупные скопления частиц нанесенной фазы, свидетельствующие о спекании. Таким образом, коксообразование и спекание нанесенной фазы, по-видимому, являются причинами низкой начальной активности и стабильности Ni–Cu-образца.

Также стоит отметить, что конверсия метана на Ni-образце, полученном методом сверхкритического синтеза, оказалась выше по сравнению с образцом аналогичного состава, приготовленным методом Пекини. Это говорит об однородности пространственного распределения элементов, которая достигается при использовании сверхкритического синтеза [46].

### 3.2. Перовскитоподобные активные компоненты

**3.2.1. Углекислотная конверсия метана.** Для Ni-содержащих оксидов со структурой перовскита общей формулы A<sub>1-x</sub>A'<sub>x</sub>Ni<sub>1-y</sub>B'<sub>y</sub>O<sub>3</sub> (где A, A' – La, Ca, Sr, Ce, Pr; B' – Fe, Co, Ru; x, y – степени замещения), являющихся предшественниками катализаторов УКМ, были продемонстрированы высокая дисперсность Ni в зависимости от природы катионов A, A' и/или B', а также участие подвижного кислорода оксидной матрицы в каталитической реакции, что предотвращает зауглероживание катализатора и увеличивает его активность и стабильность [3–7, 96–103]. Например, в случае перовскитов состава La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> (A = Ce, Pr) наибольшей каталитической активностью и устойчивостью к коксованию в УКМ обладал образец La<sub>0.9</sub>Pr<sub>0.1</sub>NiO<sub>3</sub>, что объясняется повышенной дисперсностью Ni в восстановленном катализаторе, а также окислительно-восстановительными свойствами оксида празеодима [102]. Для катализаторов состава Ln<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Ru<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> (Ln = La, Sm, Nd) было показано, что изменение природы и состава A-катионов сильно влияет на их стабильность и селективность [103]. Частичное замещение Ni на Co [100], Fe [101] и/или Ru [103], приводящее к образованию сплавов Ni–M в восстановительных условиях реакции УКМ, улучшает активность и стабильность катализатора. Таким образом, для образцов LaNi<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0, 0.1, 0.2, 1) частичное замещение Ni на Ru препятствует коксованию [103].

При исследовании перовскитов LnFe<sub>0.7-x</sub>Ru<sub>x</sub>Ni<sub>0.3</sub>O<sub>3-δ</sub> (Ln = La, Pr, Sm, x = 0–0.1) [27, 28] в реальных условиях реакции УКМ было обнаружено, что происходит их частичное восстановление в композиты, состоящие из частиц сплава Ni–Fe–(Ru) и оксида LnO<sub>x</sub>, эпитаксиально связанных с оставшимися частицами перовскита Ln–Fe–O. Эта микроструктура играет важную роль в реакции УКМ, способствуя активации CO<sub>2</sub> на активных центрах оксида и переносу активных кислородсодержащих частиц к частицам сплава, где они взаимодействуют с фрагментами CH<sub>x</sub> с образованием синтез-газа. Природа катиона Ln влияет как на состав сплава Ni–Fe–(Ru), так и на подвижность/реакционную способность кислорода перовскита. Наибольшая удельная активность образцов перовскита, активированных в реакционной среде, была обнаружена для состава LnFe<sub>0.6</sub>Ru<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.3</sub>O<sub>3-δ</sub>, что определяется легкостью его восстановления. Детальные исследования этого образца методом ПЭМВР с применением рентгеновского микроанализа (EDX) показали, что в рабочем состоянии он состоит из наночастиц Ni–Ru, сильно взаимодействующих с поверхностью доменов феррита празеодима PrFeO<sub>3</sub>. В случае состава PrFe<sub>0.65</sub>Ru<sub>0.05</sub>Ni<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub> наблюдались небольшие кластеры сплавов в эпитаксиальном взаимодействии с частицами Pr- и Fe-содержащего перовскита. Это обеспечивает сильное взаимодей-

ствии металл–носитель, необходимое для предотвращения спекания и коксования. Действительно, по данным ПЭМВР в катализаторах, выгруженных после реакции, не было обнаружено ни углеродных отложений, ни волокнистого углерода.

**3.2.2. Конверсия этанола на массивных перовскитах.** Высокая активность катализаторов на основе различных незамещенных и замещенных перовскитов была показана в конверсии оксигенатов [9, 10, 12, 13, 15–18, 96–98, 102–115]. Повышенная устойчивость к зауглероживанию обеспечивается наличием наночастиц металла и высокой подвижностью кислорода, способствующей окислению предшественников кокса. Незамещенный перовскит  $\text{LaNiO}_3$  в качестве предшественника катализаторов паровой и парокислородной (автотермической) конверсии этанола был исследован в ряде работ [116–119]. Показано, что катализаторы  $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ , полученные из  $\text{LaNiO}_3$ , более устойчивы к зауглероживанию по сравнению с приготовленными методом обычной пропитки  $\text{La}_2\text{O}_3$  солями никеля за счет более высокой дисперсности металлического Ni. Замещенные катионами в В-положении перовскиты являются предпочтительными предшественниками катализатора из-за формирования частиц сплавов (Ni–Co, Ni–Fe, Ni(Co)–Ru), которые активнее и устойчивее к коксованию в реакциях конверсии [108–110, 114]. Таким образом, образование сплава Ni–Fe существенно повышает стабильность катализатора в парокислородной конверсии этанола во время длительных испытаний [110]. В то же время введение низовалентных катионов в А-положение перовскита способствует появлению кислородных вакансий и увеличивает подвижность кислорода, что предотвращает зауглероживание катализатора [107–109].

В нашей работе [23] была детально изучена активность катализаторов, полученных восстановлением перовскитов  $\text{LnFe}_{0.7-x}\text{M}_x\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  (Ln = La, Pr, M = Mn, Ru,  $x = 0–0.3$ ), при малых временах контакта в реакционной смеси состава  $\text{EtOH} : \text{H}_2\text{O} : \text{N}_2 = 1 : 4 : 5$ . Конверсия этанола на катализаторах была высокой (75–100%) уже при 700°C. Во всем диапазоне температур основными продуктами были водород и CO. Присутствие ацетальдегида (~1 об. %) при 650°C и следовая концентрация этилена свидетельствуют о том, что основным путем реакции паровой конверсии этанола является дегидрирование этанола [10].

Перовскит состава  $\text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{O}_3$  в сочетании с 10% YSZ, промотированный 10 вес. % Ni и 2 вес. % Ru, также продемонстрировал высокую и стабильную эффективность и оказался перспективным в качестве активного компонента структурированных катализаторов для превращения метана и биотоплива в синтез-газ. Выход синтез-газа был близок к равновесному даже при малых временах контакта, а производительность соответствовала лучшему флюоритоподобному

катализатору состава (Ru + Ni)/SmPrCeZrO [23, 25, 67, 95, 120].

**3.2.3. Конверсия этанола на нанесенных перовскитах.** Активность нанесенных перовскитов в паровой и парокислородной конверсии кислородсодержащих соединений изучали с использованием различных носителей с развитой удельной поверхностью, таких как  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [121, 122], смешанный оксид Mg–Al–O [123], традиционные [116] и мезопористые  $\text{SiO}_2$  [124],  $\text{ZrO}_2$  [121, 125]. Катализатор, полученный из  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ , нанесенного на  $\text{ZrO}_2$  [125], показал повышенную активность и стабильность в паровой конверсии этанола из-за снижения кислотности  $\text{ZrO}_2$  благодаря наличию  $\text{La}_2\text{O}_3$  и высокой дисперсности частиц сплава Ni–Co, образовавшихся после восстановления. В случае  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  такие щелочноземельные элементы, как La, Mg, Ca, обычно добавляют для снижения его кислотности, предотвращая тем самым образование кокса [126–129].

В наших исследованиях [68, 69] катализаторы составов  $\text{LnNi}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3/n\text{Mg}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Ln = La, Pr;  $n = 0–15$  вес. %) были испытаны в процессе паровой конверсии этанола в виде фракций и слоев, нанесенных на структурированную керамику и на подложки из никель–алюминиевого пернослава. Было показано, что содержание магния и метод его нанесения на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  являются критическими параметрами для получения эффективного и устойчивого к зауглероживанию катализатора паровой конверсии этанола. Это обеспечивается высокой дисперсностью частиц металлических сплавов Ni и Ni–Ru благодаря эффекту сильного взаимодействия с носителем  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MgO}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и подавлению кислотности носителя катионами Mg/La. В результате при повышенном содержании Mg образование этилена было полностью подавлено уже при 650°C, в то время как для образца без Mg селективность по этилену при этой температуре составляла ~70%, снижаясь до нуля только при 800°C [68].

### 3.3. Катализаторы на основе шпинелей

В паровой конверсии этанола (ПКЭ) для массивных образцов шпинели, промотированных Ni + Ru, наибольшая конверсия этанола и выход синтез-газа были получены для стехиометрического состава  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  благодаря высокой подвижности и реакционной способности кислорода [68]. Следовательно, большая концентрация поверхностных центров и активных форм кислорода, способных окислять адсорбированные молекулы этанола и промежуточные продукты его превращений, такие как этокси-соединения, ацетальдегид и т.д., с образованием CO и  $\text{H}_2$ , необходима для достижения высокой селективности по синтез-газу [80, 130]. Аналогичным образом при парокислородной конверсии глицерина (состав реакционной смеси: 10.9%  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + 9.5\% \text{O}_2 +$

+ 44.5% H<sub>2</sub>O + 35.1% N<sub>2</sub>) фракция катализатора (Ru + Ni)/MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> обеспечивает полное превращение глицерина в газофазные продукты при 750–800°C даже при малом времени контакта ~40 мс. Концентрации побочных продуктов, таких как CH<sub>4</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, были достаточно низкими (<2%), что объясняет стабильную работу катализатора без закоксовывания [67].

Наиболее перспективный активный компонент (2 вес. % Ni + 2 вес. % Ru)/MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/10 вес. % MgO–γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, нанесенный на микроканальные теплопроводящие керамометаллические пластины CrAlO, продемонстрировал высокую эффективность и устойчивость к закоксовыванию в процессах автотермической конверсии таких топлив, как глицерин, анизол и скипидар, с близким к равновесному выходом синтез-газа при 800°C даже при малых временах контакта ~50 мс [68].

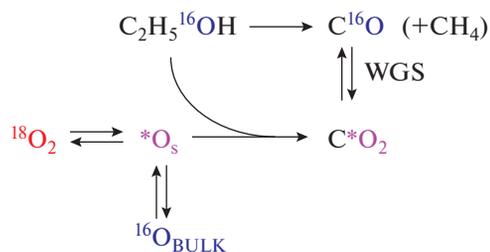
#### 4. СХЕМЫ МЕХАНИЗМА ОСНОВНЫХ РЕАКЦИЙ

##### 4.1. Парциальное окисление и углекислотная конверсия метана

Все изученные нами катализаторы на основе смешанных оксидов с высокой подвижностью и реакционной способностью кислорода, промотированные активными металлами, в стационарном состоянии являются бифункциональными. На основе полученных нами данных методами SSITKA, кинетических релаксационных процессов и импульсных методов, включая проведенные в вакуумных проточных системах (TAP) [78, 79, 84, 92], механизм исследованных реакций можно представить стадийной окислительно-восстановительной схемой. Во всех случаях стадии активации окислителей на восстановленных центрах носителя, а также миграция частиц кислорода к границе раздела металл–носитель были быстрыми, причем лимитирующей стадией являлась активация CH<sub>4</sub> на металлических центрах. Уникальные особенности были выявлены в реакции углекислотной конверсии метана на окисленном катализаторе Pt/PrCeZrO [84, 85]. Анализ кинетики релаксационных процессов, наблюдаемых после контакта этого катализатора с реакционной смесью, показал высокую активность катионных частиц платины в диссоциации связей C–H в молекуле метана. Было обнаружено, что превращение CO<sub>2</sub> может происходить через карбонатные интермедиаты, локализованные на окисленных участках поверхности Pt<sup>n+</sup>–Pr<sup>4+</sup>–O. Отметим, что все другие переходные и драгоценные металлы в окисленном состоянии гораздо менее реакционноспособны по отношению к разрыву связи C–H.

##### 4.2. Паровая конверсия и парциальное окисление этанола

По данным импульсной микрокалориметрии, исследований ИК *in situ* и SSITKA [80, 83, 130] в условиях ПКЭ и ПОЭ реализуется ступенчатая схема превращений для изучаемых типов катализаторов. Были идентифицированы и охарактеризованы термическая стабильность, пути превращения и реакционная способность таких поверхностных форм интермедиатов, как адсорбированный этанол, этокси- группы, ацетальдегид, ацетат и др. Было показано, что ацетаты присутствуют на поверхности всех типов катализаторов. Трансформация этокси-групп в ацетальдегид путем дегидрирования является быстрой стадией, проходящей либо на металлических центрах (Pt, Ru в случае носителей из перовскита и флюорита), либо на центрах поверхности носителя (в случае носителя шпинели Mn–Cr–O). Лимитирующая стадия – это разрыв связи C–C ацетальдегида на металлических центрах. Анализ изотопных релаксаций методом SSITKA при переключениях C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + <sup>16</sup>O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + <sup>18</sup>O<sub>2</sub>, а также C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + <sup>18</sup>O<sub>2</sub>/<sup>18</sup>O<sub>2</sub> в присутствии катализатора на основе шпинели Mn–Cr–O, промотированной Pt или Ru, выявил образование как CO, так и CO<sub>2</sub> из одного и того же промежуточного соединения – CH<sub>3</sub>CHO (схема 1). При этом кислород в CO поступает из CH<sub>3</sub>CHO, а в CO<sub>2</sub> – из катализатора. Конечные соотношения CO/CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O определяются параллельной реакцией паровой конверсии CO, протекающей по окислительно-восстановительному механизму. Более быстрое, по сравнению с платиной, реокисление рутения водой, и, вероятно, диоксидом углерода, является причиной самого высокого выхода синтез-газа на образце 2% Ru/Mn–Cr–O.



\*O<sub>s</sub> – кислород поверхности катализатора.

O<sub>BULK</sub> – кислород в объеме катализатора.

**Схема 1.** Предполагаемые маршруты миграции изотопной метки в процессе окисления этанола.

#### 5. РАЗРАБОТКА СТРУКТУРИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

В данной главе рассмотрены вопросы синтеза структурированных катализаторов и их исследование в реакциях превращения биотоплив в синтез-газ и паровой конверсии CO при малых временах контакта. В наших работах были успешно использованы несколько типов подложек, состо-

ящих из металлов, сплавов и керметов, с различной геометрией для разработки структурированных катализаторов и реакторов для парциального окисления/паровой конверсии/парокислородной конверсии углеводородов и оксигенатов в синтез-газ и водород [22, 38, 33, 37, 67, 68, 84, 95, 120, 131, 132]. Тугоплавкие сплавы (фехраль и т.п.) в виде тонкой фольги, микроканальных пластин или сеток методом детонационного напыления были покрыты защитным слоем непористого тугоплавкого оксида, например стабилизированного оксида алюминия или циркония. Блочные носители получали путем послойной укладки плоской и гофрированной фольги и наматывания их в спираль Архимеда или путем наложения в несколько слоев микроканальных пластин, состоящих из металлов или металлокерамики и т.д. Носители из различных материалов – сплава Ni–Al, корунда, SiC + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> и т.д., разных форм, размеров ячеек и плотности – были изготовлены путем дублирования пенополиуретановой пены [38]. Активные компоненты катализаторов наносили из суспензии в изопропанол без использования неорганических связующих. Испытания полученных структурированных катализаторов проводили в пилотных реакторах в процессах паровой/парокислородной конверсии модельных биотоплив (этанол, ацетон, этилацетат, глицерин) при высоких температурах и концентрациях реагентов. Структурированные катализаторы продемонстрировали высокую стабильность при отсутствии зауглероживания и выход синтез-газа, близкий к равновесному при малых временах контакта. Релаксационные кинетические исследования, проведенные для небольших пластин структурированных катализаторов, позволили объяснить такую высокую производительность реализацией бифункциональной схемы окислительно-восстановительного механизма реакции (см. выше) [34, 67, 120]. Более эффективными были катализаторы на подложках с повышенной теплопроводностью [67]. Для процессов паровой конверсии одними из самых трудноперерабатываемых видов топлива являются этилацетат и глицерин из-за образования большого количества этилена в газофазных реакциях. Однако структурированный катализатор с активным компонентом (Ni + Ru)/MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/10% MgO–γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показал стабильные и эффективные характеристики парокислородной конверсии глицерина (рис. 3). Реактор радиального типа с внутренним теплообменником, подробно описанный в нашей работе [95], позволил эффективно осуществить парциальное окисление смеси природного газа и жидкого топлива (этанол, глицерин, скипидар) в синтез-газ при высоких объемных скоростях с предварительным подогревом смеси до 100°C на входе в реактор (рис. 4). Была продемонстрирована высокая термическая и химическая стабильность нанесенных каталитических слоев после испытаний в сложных условиях эксплуатации [21, 95].

## 6. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕМБРАННЫЕ РЕАКТОРЫ

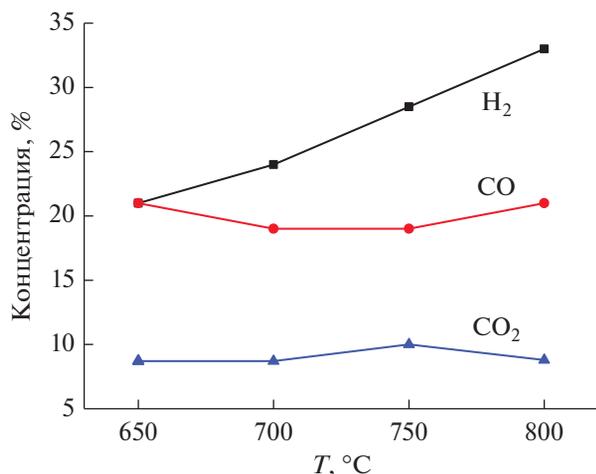
В этом разделе рассмотрены вопросы синтеза каталитических мембран и их исследование в реакциях селективного окисления и автотермической конверсии модельных биотоплив в синтез-газ. Традиционные процессы промышленной паровой конверсии экономически невыгодны и малопригодны для создания компактных переносных устройств. Использование мембран с избирательной проницаемостью, позволяющих разделять реагенты (кислород) и/или продукты (водород), является перспективным подходом для этих целей. Кислородпроводящие мембраны позволяют производить синтез-газ из топлива (метана, биоэтанола и т.д.) путем их селективного окисления кислородом, выделенным из воздуха [29–31]. Протонпроводящие мембраны дают возможность получать чистый водород в качестве продукта превращения топлива путем его выделения из зоны реакции [31, 133, 134]. Применение каталитического мембранного реактора, в котором мембрана покрыта катализатором, предпочтительнее, чем использование ступенчатого мембранного реактора, где каталитический реактор отделен от мембраны [135–138].

Оксидные и нанокompозитные материалы с высокой смешанной ионно-электронной проводимостью перспективны в качестве материалов мембраны в случае простой конфигурации в виде диска или ее функционального слоя с избирательной проницаемостью в случае более сложной асимметричной конфигурации, обеспечивающей повышенную проницаемость [139]. Нами были разработаны асимметричные нанесенные мембраны для разделения кислорода и водорода, состоящие из керметной пены Ni–Al, нескольких функциональных слоев с избирательной проницаемостью (мезопористых, микропористых и плотных), изготовленных из смешанного ион-электронпроводящего нанокompозита, буферного и каталитического слоев [29, 31].

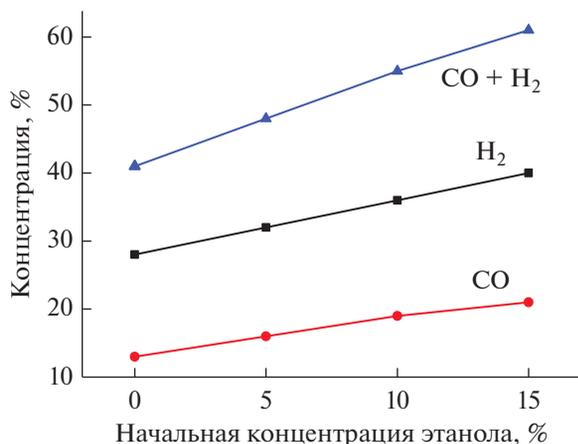
Ферриты–никелаты, ферриты–кобальтиты и никелаты–кобальтиты лантана, легированные стронцием, (LSFN, LSFC, LSNc), никелаты–кобальтиты празеодима (PNC) и их нанокompозиты с электролитами на основе допированного оксида церия (GDC, YDC) используются в качестве материалов для кислородпроводящих мембран с избирательной проницаемостью из-за их высокой смешанной ионно-электронной проводимости, подвижности кислорода и поверхностной реакционной способности [29, 31, 47, 139].

Молибдаты и вольфраматы лантана и их нанокompозиты являются перспективными материалами для протонпроводящих слоев мембран с избирательной проницаемостью благодаря достаточной протонной проводимости [47, 140, 141].

Материалы на основе Pt/Pr<sub>0,15</sub>Sm<sub>0,15</sub>Ce<sub>0,35</sub>Zr<sub>0,35</sub>O<sub>2</sub> и LaNi<sub>0,9</sub>Ru<sub>0,1</sub>O<sub>3</sub>/Mg–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> перспективны для изго-



**Рис. 3.** Зависимость концентраций продуктов парокислородной конверсии глицерина на блочном микроканальном керамометаллическом носителе с нанесенным активным компонентом состава (Ni + Ru)/MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/10% MgO- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Исходная реакционная смесь 15% O<sub>2</sub> + 22% глицерин + 22% H<sub>2</sub>O + N<sub>2</sub>, время контакта 0.06 с.



**Рис. 4.** Влияние добавки этанола в исходную реакционную смесь, содержащую природный газ и воздух, на выход синтез-газа в радиальном реакторе с теплообменником.

товления каталитического слоя по причине их высокой каталитической активности и стабильности к зауглероживанию в реакциях превращения топлив [68, 80].

Ниже будут рассмотрены синтез и рабочие характеристики нескольких несимметричных протон- и кислородпроводящих мембран. Для синтеза нанесенных мембран применяли плоские вспененные подложки из Ni/Al-пеносплава в форме дисков, закрепленные в шайбах из нержавеющей стали, любезно предоставленные Институтом порошковой металлургии (Республика Беларусь) [36]. Несколько функциональных слоев (мезопористый, микропористый и плотный) были последовательно нанесены на пеносплав.

В качестве материалов наноконкомпозитов использованы 50 вес. % PrNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>3- $\delta$</sub> -Ce<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>2- $\delta$</sub>  (PNC-YDC) и 35 вес. % NiCu-Nd<sub>5.5</sub>WO<sub>11.25- $\delta$</sub>  (NiCu-NW) для кислород- и протонпроводящих мембран соответственно. При создании кислородпроводящей мембраны на топливной стороне, кроме того, наносили буферные слои состава MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2- $\delta$</sub>  (MF-GDC). Катализаторы 1.4 вес. % Pt/Sm<sub>0.15</sub>Pr<sub>0.15</sub>Ce<sub>0.35</sub>Zr<sub>0.3</sub>O<sub>2- $\delta$</sub>  (Pt/SPCZ) и LaNi<sub>0.9</sub>Pt<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>/Pr<sub>0.3</sub>Ce<sub>0.35</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>2- $\delta$</sub> /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (LNP/PCZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) для кислородпроводящей мембраны и катализатор (5 вес. % Ni + 1 вес. % Ru)/Sm<sub>0.15</sub>Pr<sub>0.15</sub>Ce<sub>0.35</sub>Zr<sub>0.3</sub>O<sub>2- $\delta$</sub>  (NiRu/SPCZ) для протонпроводящей мембраны применяли в виде микросферических наночастиц, нанесенных на топливную сторону мембраны, и/или в виде нанесенных каталитических слоев. Мембраны были испытаны в реакциях ПОМ и УКМ в синтез-газ, а также паровой конверсии C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH [33, 47].

## 6.1. Кислородпроводящие мембраны

**6.1.1. Парциальное окисление метана.** Было обнаружено, что для парциального окисления метана кислородом, выделенным из воздуха мембраной на основе наноконкомпозита PNC-YDC с катализатором Pt/SPSZ, конверсия метана лишь незначительно зависит от его входной концентрации (63 и 58% при содержании CH<sub>4</sub> в исходной реакционной смеси 2.7 и 21.6 об. % соответственно; расходы топливной смеси и воздуха — 2 л/ч, T = 950°C). В то же время с увеличением концентрации CH<sub>4</sub> на входе селективность образования синтез-газа повышается, а селективность образования продуктов полного окисления (H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub>) снижается, что можно объяснить уменьшением покрытия поверхности каталитических центров реакционноспособным кислородом. При низких начальных концентрациях CH<sub>4</sub> на входе соотношение H<sub>2</sub>/CO повышено из-за более значительного выхода CO<sub>2</sub>. Оно достигает минимума (но остается >1) при содержании CH<sub>4</sub> в исходной реакционной смеси 7 об. % и увеличивается до 2.7 с ростом концентрации CH<sub>4</sub> до 20 об. %. Обычно для процесса парциального окисления метана в каталитических мембранных реакторах выход синтез-газа и конверсия метана возрастают с температурой и временем контакта. Хорошая кислородная проницаемость мембраны (до 7–10 мл O<sub>2</sub> см<sup>-2</sup> мин<sup>-1</sup> при 950°C) обеспечивает ее высокую производительность в окислении метана [33, 47], а отложение углерода на ее поверхности незначительно или вовсе отсутствует. Следует отметить, что применение дополнительного микросферического катализатора LNP/PCZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, нанесенного на поверхность мембраны, может улучшить характеристики мембраны благодаря более равномерному пространственному распределению температуры на ее поверхности [33]. До-

бавление  $\text{CO}_2$  и этанола позволяет контролируемо изменять состав синтез-газа (рис. 5).

**6.1.2. Углекислотно-кислородная конверсия метана.** Модельный биогаз ( $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ ) использовался для испытаний углекислотно-кислородной конверсии метана с добавлением кислорода, выделенного из воздуха мембраной на основе PNC–YDC. Соотношение концентраций  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  на выходе изменялось в зависимости от времени контакта: при  $950^\circ\text{C}$  и составе исходной смеси 46%  $\text{CO}_2 + 48\%$  природный газ +  $\text{N}_2$  отношение  $\text{H}_2/\text{CO}$  было ниже 1 при времени контакта менее 0.14 из-за протекания реакции обратной паровой конверсии  $\text{CO}$  и выше 1 при больших временах контакта [33, 47] (рис. 6). Это означает, что в пористом каталитическом слое при высоких скоростях подачи входящей смеси процесс контролируется кинетикой реакций углекислотной конверсии метана и обратной паровой конверсии  $\text{CO}$ , в то время как поток кислорода через мембрану незначительно влияет на состав продуктов. Соотношение  $\text{H}_2/\text{CO}$  в синтез-газе можно регулировать путем изменения концентрации  $\text{CO}_2$  на входе в реактор, что важно с практической точки зрения. Конверсия реагентов возрастает с повышением температуры.

### 6.2. Протонпроводящие мембраны

Водородная мембрана на основе смешанного протонно-электронного проводящего наноконкомпозита NiCu–NW с микросферическим катализатором NiRu/SPCZ была испытана в реакции паровой конверсии этанола. Увеличение расхода топлива ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O} + \text{Ar}$ ) приводит к повышению концентрации  $\text{H}_2$  как на топливной стороне мембраны (ретентатный газ), так и на продувочной стороне. С ростом расхода продувочного газа ( $\text{Ar}$ ) концентрация  $\text{H}_2$  в нем снижается. Зависимость содержания  $\text{H}_2$  на продувочной стороне от скорости потока  $\text{Ar}$  имеет вид кривой, возрастающей при низких скоростях потока и достигающей плато при более высоких [33]. Это говорит о том, что микросферический катализатор уменьшает линейную скорость потока реакционной смеси вблизи поверхности мембраны. Однако увеличение скорости подачи смеси позволяет преодолеть ограничения по диффузии газа и, таким образом, обеспечить эффективный транспорт молекул  $\text{H}_2$  на поверхность мембраны [33, 47]. Была продемонстрирована высокая проницаемость мембраны по водороду, составившая  $1.5 \text{ мл}_{\text{H}_2} \text{ см}^{-2} \text{ мин}^{-1}$  при  $T = 700^\circ\text{C}$  [33]. Несколько большей (до  $1.7 \text{ мл}_{\text{H}_2} \text{ см}^{-2} \text{ мин}^{-1}$ ) проницаемостью обладала мембрана с каталитическим слоем без микросферического катализатора, вероятно, из-за частичного решения проблем диффузии газа.

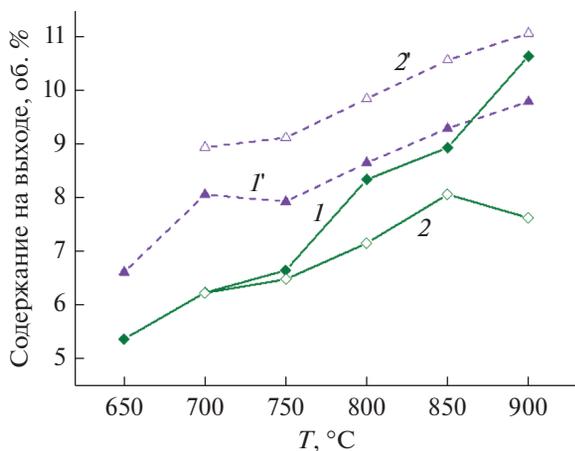
Согласно экспериментальным данным, в ходе паровой конверсии этанола с использованием реакционной смеси состава 10 об. %  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 40$  об. %  $\text{H}_2\text{O} + \text{Ar}$  (рис. 7) повышение температу-

ры приводит к росту концентрации водорода на продувочной стороне из-за увеличения проницаемости мембраны. Несмотря на возрастание выработки водорода, концентрация  $\text{H}_2$  в исходящей смеси с топливной стороны остается практически неизменной из-за более высокой скорости проникновения водорода сквозь мембрану. Разделение  $\text{H}_2$  мембраной влияет на селективность по углеродсодержащим продуктам, что также приводит к увеличению соотношения  $\text{CO}/\text{CO}_2$ . Образование  $\text{CO}$  может быть связано с реакциями разложения этанола и паровой конверсии метана, а расход  $\text{CO}$  — с реакцией паровой конверсии  $\text{CO}$ . Этанол разлагается с образованием  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ . Предполагается, что  $\text{CO}$  немедленно вступает в реакцию паровой конверсии  $\text{CO}$ , тогда как  $\text{CH}_4$ , вероятно, реагирует с меньшей скоростью.

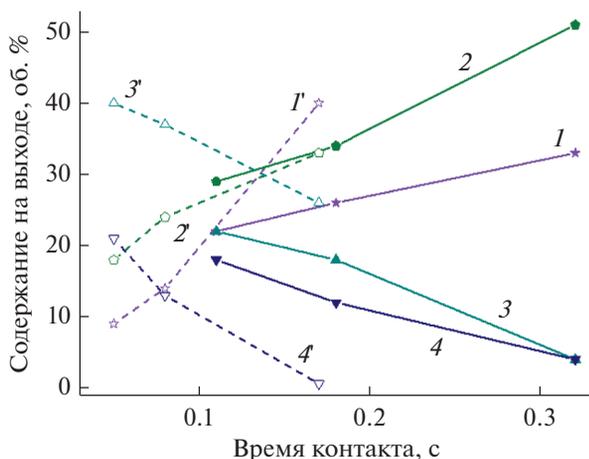
## 7. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Математическое моделирование является неотъемлемой частью исследований современного уровня в катализе. Структурированные каталитические системы обладают неизменностью относительного пространственного положения элементов структуры (жесткость конструкции), относительно низкой долей твердого материала в объеме моноблока (высокой порозностью) и высокой удельной поверхностью. Понимание каталитического процесса во всех деталях на всех структурных уровнях в катализаторе и в каталитическом реакторе, их взаимосвязь и взаимодействие требуют создания математического описания, обеспечивающего хорошее согласие расчетов с экспериментальными данными и в то же время учитывающего все детали сложной кинетики реакции. Надежные, обоснованные математические модели способны не только объяснить наблюдаемые явления, но и предсказать поведение реагирующей системы. Знание локальных значений температуры и концентрации во времени влияют на выбор материалов и конструктивные особенности как реактора, так и катализатора [142, 143].

Проведение численных экспериментов для катализаторов, имеющих блочную структуру, трудно переоценить. При реализации процессов, протекающих при малых (менее 0.1 с) временах контакта наблюдаются градиенты температуры как в продольном, так и в поперечном сечении каталитического моноблока. Для процессов парциального окисления топлив температура в лобовой части блока может на несколько сот градусов превышать таковую на выходе. И в поперечном сечении каталитического блока (даже при его диаметре всего в несколько сантиметров) градиент температуры от центра к периферии может быть 100–200 град. Профиль температуры по катализатору определяется кинетикой реакции на этом конкретном катализаторе и процессами тепло- и массообмена. Реакционный процесс харак-



**Рис. 5.** Зависимость концентраций CO (1, 2) и H<sub>2</sub> (1', 2') от температуры в ходе парциального окисления метана на мембране состава: NiAl-пеносплав|PNC-YDC|MF-GDC|Pt/PSCZ|LNP/PCZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (топливная сторона). Исходные реакционные смеси: 12% CH<sub>4</sub> + 8% CO<sub>2</sub> + Ar (1, 1') и 10% CH<sub>4</sub> + 8% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + Ar (2, 2').



**Рис. 6.** Зависимость концентраций H<sub>2</sub> (1, 1'), CO (2, 2'), CH<sub>4</sub> (3, 3') и CO<sub>2</sub> (4, 4') от времени контакта в ходе углекислотно-кислородной конверсии природного газа на мембране состава: PNC-YDC|MF-GDC|Pt/PSCZ|LNP/PCZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Условия реакции: T = 750°C, ИРС 46% CO<sub>2</sub> + 54% природный газ (1, 2, 3, 4); T = 950°C ИРС 46% CO<sub>2</sub> + 48% природный газ + N<sub>2</sub> (1', 2', 3', 4').

теризуется сложным взаимодействием процессов переноса тепла, вещества и кинетики реакции.

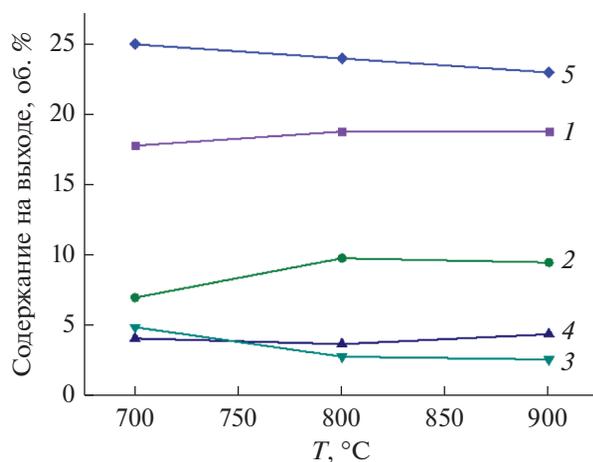
Что касается математических моделей реактора, наибольшей предсказательной силой (но в то же время требующей наибольшего времени для расчетов) обладает трехмерная модель процесса для конкретной геометрии каталитического моноблока. В этом случае уравнения баланса массы, импульса и энергии записываются в виде уравнений Навье–Стокса, т.е. в предположении, что среда обладает однородными свойствами и постоянной вязкостью. Численное решение уравнений Навье–Стокса позволяет в деталях рассмотреть, например, гидродинамику газового потока в канале (рис. 8), процесс инициирования реакции и

распределение температурных полей в катализаторе данной структуры (рис. 9), а также выявить закономерности каталитического процесса в реакторе и объяснить наблюдаемые явления [37, 144, 145].

Вычислительный эксперимент дает возможность наблюдать установление температурных полей по всему объему отдельной каталитической пластины, обладающей высокой теплопроводностью (рис. 9). Установлено [37], что скорость реакции паровой конверсии метана на нанокompозитном катализаторе (Ru + Ni)/LaPrMnCr/YSZ высока. Так как конверсия метана в основном протекает по эндотермическим маршрутам, значительная концентрация метана и паров воды в газовом потоке приводит к высокому потреблению энергии (около  $4.8 \times 10^{-4}$  Вт) с минимумом температуры уже на расстоянии 0.07 мм от входа реакционной смеси (рис. 9). Слабо экзотермическая реакция паровой конверсии CO начинает протекать только после образования окиси углерода. Вследствие этого далее по ходу газа потребление энергии снижается до  $2.0 \times 10^{-6}$  Вт.

Газовая смесь углеводородного топлива и воздуха при поступлении в реактор имеет довольно низкую температуру (100–400°C в зависимости от вида топлива) по сравнению с таковой на катализаторе. При подаче реакционной смеси температура на каталитическом моноблоке в течение нескольких секунд достигает 800–1200°C. Реакция протекает автотермически. В структурированном реакторе устанавливается почти адиабатический тепловой режим с ярко выраженным забросом температуры на входном участке каталитического блока. Как правило, для уменьшения лучистого теплового потока от горячей реакционной зоны перед катализатором располагают тепловой экран, не обладающий каталитической активностью. Высокая, вследствие лучистого нагрева, температура на тепловом экране может инициировать неселективные реакции разложения топлива с выделением тепла в реакционном потоке перед каталитическим блоком. В этом случае реакционный фронт может выходить из зоны катализатора и стабилизироваться во входной зоне реактора [146, 147].

Так, при окислении изооктана воздухом в синтез-газ на моноблоке со структурой пены при скорости подачи газовой смеси 0.27 м/с в процессе эксперимента наблюдалось медленное повышение температуры теплового экрана. Через 18 мин после начала реакции температура теплового экрана выросла от 200°C (что соответствует входной температуре) до 350°C, а затем резко поднялась до 800°C, что явилось следствием реакций термолитиза углеводородного топлива в зоне каталитически неактивного теплового экрана. Аналогичное явление наблюдали авторы работы [148] при парциальном окислении бутана на каталитической Pt–Rh-сетке. Быстрый переход механизма реакции от гетерогенного к гомогенному (в газовой фазе) происходил при 380°C. Рассматриваемый сце-



**Рис. 7.** Зависимость концентраций продуктов в реакции паровой конверсии этанола на топливной стороне мембраны состава NiAl-пеносплав | NiCu-NW | Pt/PSCZ от температуры: H<sub>2</sub> (1), CO (2), CH<sub>4</sub> (3), CO<sub>2</sub> (4) и H<sub>2</sub>O (5). ИПС 10% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + 40% H<sub>2</sub>O + Ar.

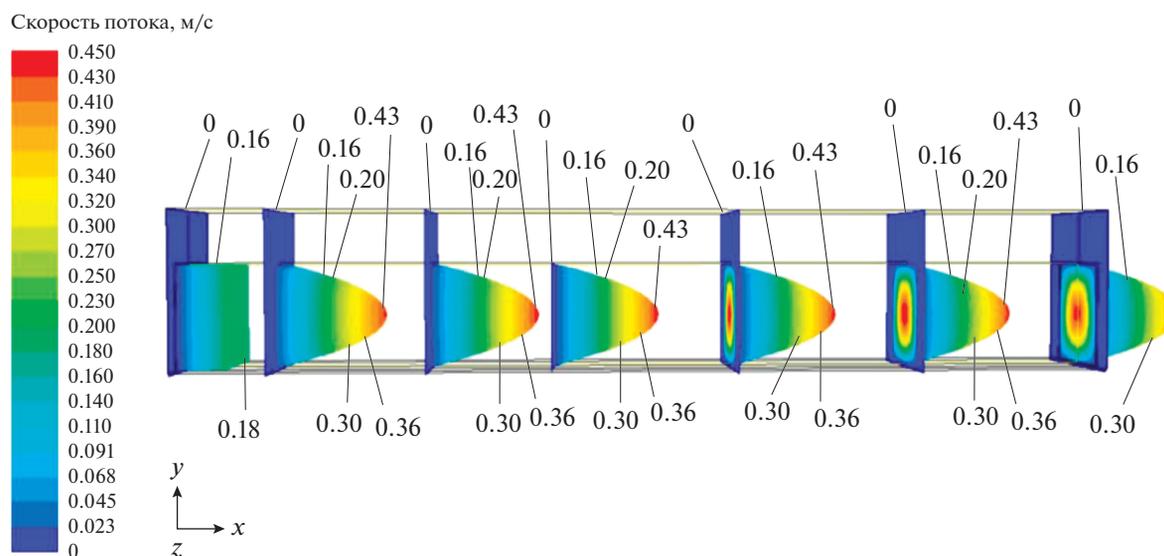
нарий нежелателен также с точки зрения безопасности химического процесса и его селективности.

Было показано [149], что температура на тепловом экране при установившемся режиме практически не зависит от теплоемкости материала экрана. Значительно более важным с точки зрения обеспечения безопасного теплового режима реактора является теплопроводность материала экрана. Для керамического экрана, обладающего более низкой теплопроводностью, максимальная температура на 50–100°C выше, чем для экрана из фехрали. Также для него характерна и наибольшая разница между максимальной и средней температурой (порядка 500°C) по сравнению с экра-

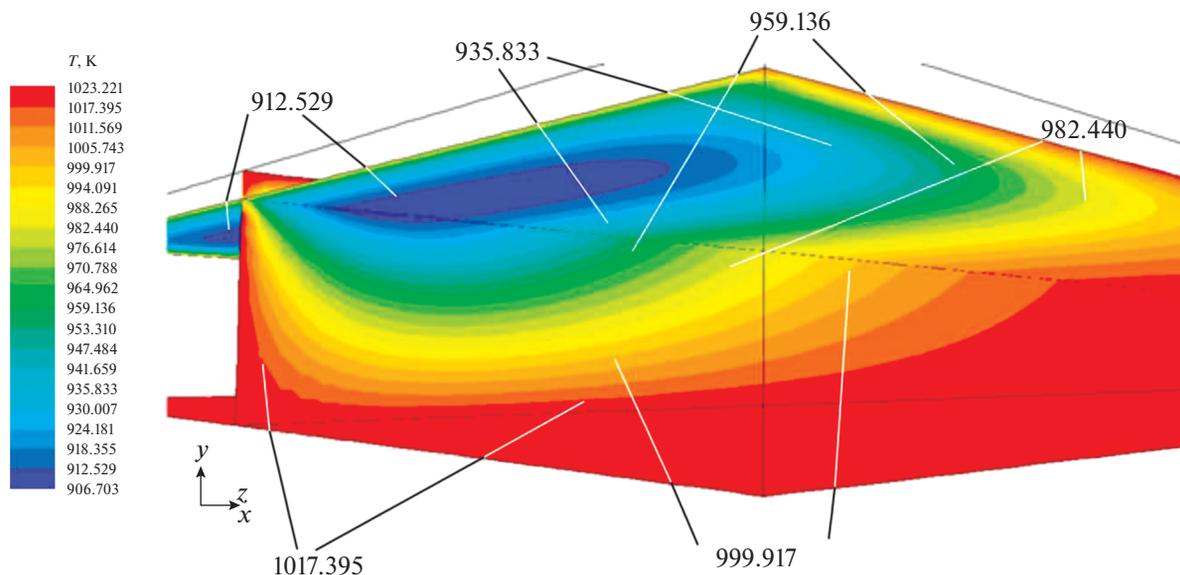
ном из фехрали (около 100°C). Рост температуры на тепловом экране также зависит от выбранной скорости потока и его порозности. С повышением скорости подачи холодной (200°C) (относительно температуры на катализаторе) реакционной смеси температура на тепловом экране снижается, тогда как увеличение порозности вызывает обратный эффект. Наибольшая чувствительность к этим параметрам у керамики. С повышением скорости потока разница между максимальной и средней температурами на экране из керамики растет быстрее по сравнению с экраном из фехрали.

2D-моделирование также является довольно трудоемким методом и пока не пригодно для широкого использования в химической технологии. Наиболее широкое применение получили одномерные модели реактора с монолитным катализатором, которые можно построить при допущении, что концентрация и температура остаются неизменными по сечению газового потока в канале каталитического блока. Температурный и концентрационный градиенты между газовой фазой и твердой фазой катализатора в этом случае сосредоточены в тонкой пленке вдоль стенки канала. На практике такая модель будет достаточно предсказательной и точной при условии использования надежных корреляционных зависимостей для вычисления локальных коэффициентов тепло- и массообмена, полученных на базе предварительного анализа. Как правило, одномерная модель наиболее предпочтительна с точки зрения трудозатрат на моделирование процесса. Однако и в случае одномерных математических моделей, как правило, предполагается стационарность процессов на поверхности катализатора.

Под влиянием конфигурации блока один и тот же реакционный процесс в реакторе может про-



**Рис. 8.** 3D-распределение скорости в канале квадратной формы. Начальная скорость на входе в канал 0.2 м/с. Температура потока на входе 600°C. Гидродинамическая стабилизация потока наступает достаточно быстро, на расстоянии ~2 поперечных размера канала. Расчеты выполнены О.П. Кленовым.



**Рис. 9.** Распределение температурных полей в пластине ( $50 \times 50 \times 1$  мм) из нержавеющей стали, покрытой тонким слоем катализатора, при проведении реакции паровой конверсии метана на блочном катализаторе в виде набора параллельных пластин. ИРС: 20%  $\text{CH}_4 + 20\%$   $\text{H}_2\text{O}$  в Ar; температура внешнего обогрева  $750^\circ\text{C}$ . Расчеты выполнены О.П. Кленовым.

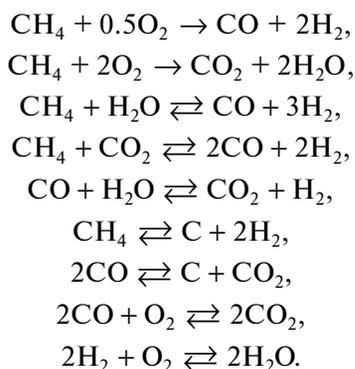
текать по-разному даже при одинаковом каталитическом покрытии. На примере парциального окисления метана в синтез-газ — энергонапряженной, быстро протекающей реакции — были изучены химические и термофизические особенности поведения процесса в блочных катализаторах различной структуры: сотовой [35, 37], пеноструктуры [23, 38] и набора параллельно ориентированных пластин [142].

Для реакции парциального окисления метана в синтез-газ при малых временах контакта по катализатору, представляющему собой блок монолитной структуры с нанесенной активной композицией, характерно сложное взаимодействие существенно нестационарных и разномасштабных по характерным временам процессов тепло- и массопереноса и реакций на поверхности катализатора и газовом потоке. Это не позволяет традиционными методами получить экспериментально все необходимые кинетические параметры, чтобы построить надежную обоснованную математическую модель для понимания физико-химических процессов в реакторе.

В нестационарной одномерной математической модели парциального окисления метана в блочных катализаторах, построенной на основе уравнений баланса массы и энергии для газовой и твердой фазы, использовалась детальная кинетика реакций на поверхности и в газовой фазе. Механизм реакций на поверхности катализатора включает 13 промежуточных веществ и 14 молекулярных компонентов. Элементарный радикальный механизм реакций в газовой фазе включает 13 молекулярных веществ и 10 радикалов [35, 37].

Нами был использован оригинальный подход к построению математической модели и ее численного аналога, при котором применялась ите-

рационная процедура сочетания натурального и вычислительного экспериментов. Такой подход позволяет повысить надежность и адекватность математического описания физико-химических процессов в каталитическом блоке. Нестационарная кинетическая модель парциального окисления метана на катализаторах  $\text{Pt}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  и  $\text{Pt}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  основана на детальном механизме, включающем 32 элементарные реакции на поверхности и 40 реакций в газовой фазе. Вышеуказанный механизм описывает независимые маршруты реакции со следующими брутто-уравнениями:



Разработанная математическая модель реактора парциального окисления метана в синтез-газ, реализованная в программном обеспечении, была верифицирована по результатам динамических экспериментов с полномасштабным каталитическим блоком сотовой структуры [37].

На рис. 10 показано изменение концентраций основных веществ на выходе в зависимости от времени реакции для каталитического блока со структурой пены. Можно видеть, что в первые 6 с образуются только продукты глубокого окисления метана, и

только затем появляется водород и еще спустя 2 с – CO. Вода образуется только в течение первых 10 с.

Температурные профили в различные моменты времени в газовой (рис. 11а) и твердой (рис. 11б) фазах приведены на рис. 11. Через 0.8 с (кривая 1) температура в твердой фазе становится выше начальной, равной 500°C. Температура в твердой фазе быстро растет, и зона максимальных температур сдвигается к входному участку блока. Спустя 12 с максимальная температура в твердой фазе составляет 1350°C. Температура в газовой фазе (рис. 11а) возрастает с течением времени более медленно.

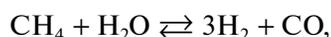
Показано, что температура на поверхности катализатора может превышать адиабатическую температуру реакции. Ее величина зависит от природы реакционных частиц и геометрической структуры каталитического моноблока.

Преобразование топлив в водородсодержащий газ сопровождается паровой конверсией CO. В рамках квазистационарного приближения была построена кинетическая схема реакции на Ni/CeO<sub>2</sub> и включена в 1D двухфазную математическую модель процесса в микрореакторе [150]. Математическое моделирование позволило описать и объяснить интересный эффект, наблюдающийся в эксперименте с микрореактором: когда используется нестехиометрическая смесь (в эксперименте: 14.29% CO + 28.57% H<sub>2</sub>O + 28.57% H<sub>2</sub> в N<sub>2</sub>), скорость прямой реакции значительно превалирует. В то же время мало времени контакта в микрореакторе недостаточно для установления равновесия процесса конверсии. Концентрация CO<sub>2</sub> в продуктах реакции в этом случае превышает равновесное значение.

Для описания экспериментальных исследований реакции паровой конверсии этанола в синтез-газ на блоке из пяти пластин с микроканалами с каталитически активной композицией (Ni + Ru)/Sm<sub>0.15</sub>Pr<sub>0.15</sub>Ce<sub>0.35</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>2</sub> была разработана кинетическая модель, включающая разложение этанола (1) на CH<sub>4</sub>, CO и H<sub>2</sub> со скоростью реакции  $r_1$ , обратимые реакции конверсии метана (2) и (4) и паровую конверсию CO (3), протекающие с соответствующими скоростями реакций  $r_2$ ,  $r_4$  и  $r_3$ .



$$\Delta_r H_{298\text{K}}^0 = 49.0 \text{ кДж/моль}, \quad r_1 \left[ \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^2 \times \text{С}} \right] = k_1 \times x_{\text{Eth}}, \quad (1)$$



$$\Delta_r H_{298\text{K}}^0 = 206.3 \text{ кДж/моль},$$

$$r_2 \left[ \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^2 \times \text{С}} \right] = k_2 \times x_{\text{CH}_4}^{\alpha_2} \times x_{\text{H}_2\text{O}}^{\beta_2} \times \left[ 1 - \frac{Q_2}{K_{\text{eq},2}} \right], \quad (2)$$

$$\text{где } Q_2 = \frac{p_{\text{CO}} \times p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{CH}_4} \times p_{\text{H}_2\text{O}}};$$

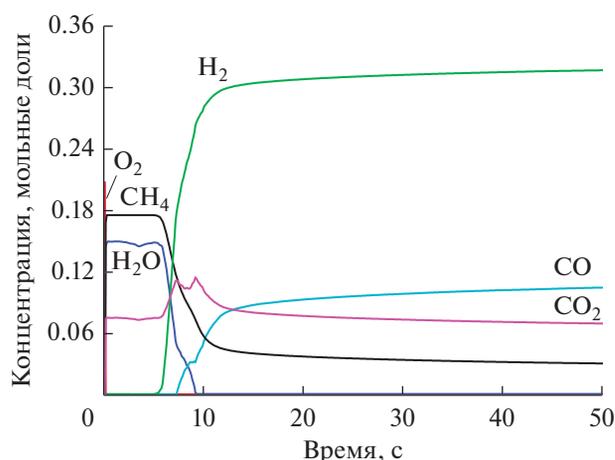


Рис. 10. Концентрации основных продуктов в период зажигания реакции парциального окисления метана (25% CH<sub>4</sub> в воздухе) на каталитическом моноблоке со структурой пены (30 PPI, порозность 0.874).

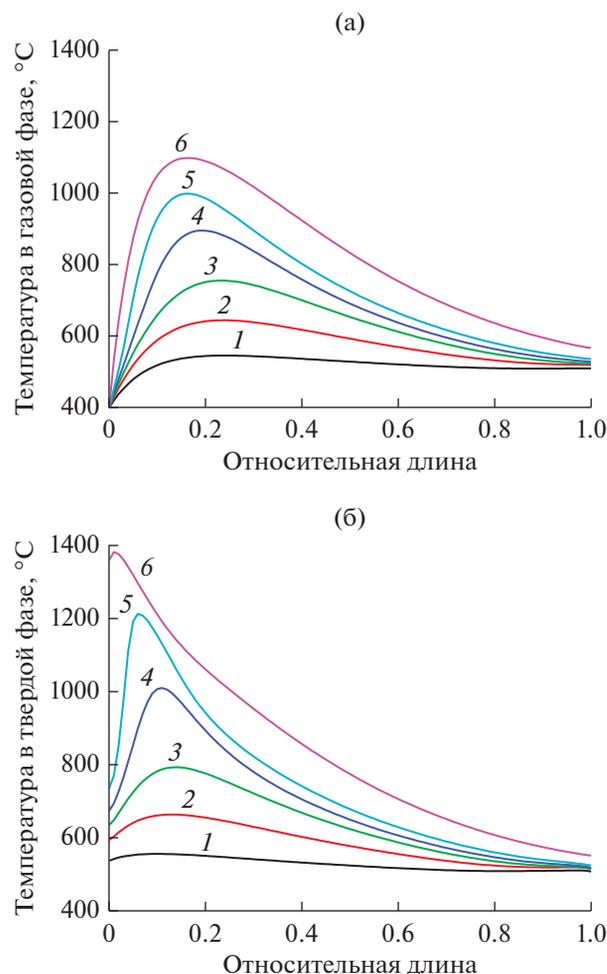


Рис. 11. Формирование температурного профиля в каталитическом моноблоке в период зажигания в газовой (а) и в твердой (б) фазах: 1 – 0.8; 2 – 2.4; 3 – 4; 4 – 5.6; 5 – 7.2; 6 – 12 с. Входная температура 400°C, линейная скорость  $u_0 = 0.5$  м/с.

Таблица 3. Параметры в уравнения скоростей реакций (1)–(4)

Реакция	$A_r$	$\alpha_r$	$\beta_r$	$E_r$ , Дж/моль
(1)	$1.4 \times 10^4$	Не представлено	Не представлено	51000
(2)	$1.86 \times 10^5$	1	2	72000
(3)	$4.08 \times 10^4$	1	1	52000
(4)	$1.408 \times 10^4$	1	1.25	81000

$$\begin{aligned}
 & \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2, \\
 & \Delta_r H_{298\text{K}}^0 = -41.2 \text{ кДж/моль}, \\
 & r_3 \left[ \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^2 \times \text{С}} \right] = k_3 \times x_{\text{CO}}^{\alpha_3} \times x_{\text{H}_2\text{O}}^{\beta_3} \times \left[ 1 - \frac{Q_3}{K_{\text{eq},3}} \right], \quad (3) \\
 & \text{где } Q_3 = \frac{p_{\text{CO}_2} \times p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} \times p_{\text{H}_2\text{O}}}; \\
 & \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{H}_2 + \text{CO}_2, \\
 & \Delta_r H_{298\text{K}}^0 = 165.1 \text{ кДж/моль}, \\
 & r_4 \left[ \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^2 \times \text{С}} \right] = k_4 \times x_{\text{CH}_4}^{\alpha_4} \times x_{\text{H}_2\text{O}}^{\beta_4} \times \left[ 1 - \frac{Q_4}{K_{\text{eq},4}} \right], \quad (4) \\
 & \text{где } Q_4 = \frac{p_{\text{CO}_2} \times p_{\text{H}_2}^4}{p_{\text{CH}_4} \times p_{\text{H}_2\text{O}}^2}.
 \end{aligned}$$

Здесь  $x$  и  $p$  обозначают концентрации веществ в мольных долях и парциальных давлениях (атм) соответственно. Химическое равновесие учитывается константой равновесия  $K_{\text{eq}}$ , обратимость реакций – функцией  $Q$ . Равновесие наступает, когда значение функции  $Q$  равно  $K_{\text{eq}}$ . Константа скорости реакции записывается в форме Аррениуса  $k_r = A_r \times \exp\left(-\frac{E_r}{RT}\right)$ . Для исследуемого катализатора (Ni + Ru)/Sm<sub>0.15</sub>Pr<sub>0.15</sub>Ce<sub>0.35</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>2</sub> были получены эффективные кинетические параметры, которые приведены в табл. 3.

Разработанная кинетическая схема успешно использовалась в одномерной изотермической модели протекания реакции паровой конверсии этанола в синтез-газ на блочном катализаторе (рис. 12) [151].

Одномерная математическая модель также с успехом применяется в численных экспериментах, моделирующих поведение ассиметричной мембраны со смешанной электрон-ионной проводимостью [29, 36, 152]

Так, для кислородпроводящей мембраны было показано, что градиент химического потенциала кислорода (фугитивность, парциальное давление) через мембрану является основным фактором, влияющим на поток кислорода. Методами математического моделирования изучено влияние характеристик пористой подложки, в которой транспорт газов осуществляется диффузией и находится в сильной зависимости от пористой структуры. Было обнаружено, что чем толще под-

ложка, тем ниже проницаемость по кислороду, особенно при высоких расходах по воздуху. Необходимо осуществлять оптимизацию пористой структуры и толщины всех слоев ассиметричной мембраны, так как от этого зависят как проницаемость, так и скорость реакции парциального окисления метана в топливной части мембраны. Полученная оценка величины потока по кислороду (от  $7.4 \times 10^{-3}$  до  $1.5 \times 10^{-2}$  моль  $\text{м}^{-2} \text{с}^{-1}$ ) хорошо согласуется с экспериментальными данными. По техническим причинам толщина слоев мембраны не может быть значительно уменьшена, и интенсивность каталитической реакции контро-

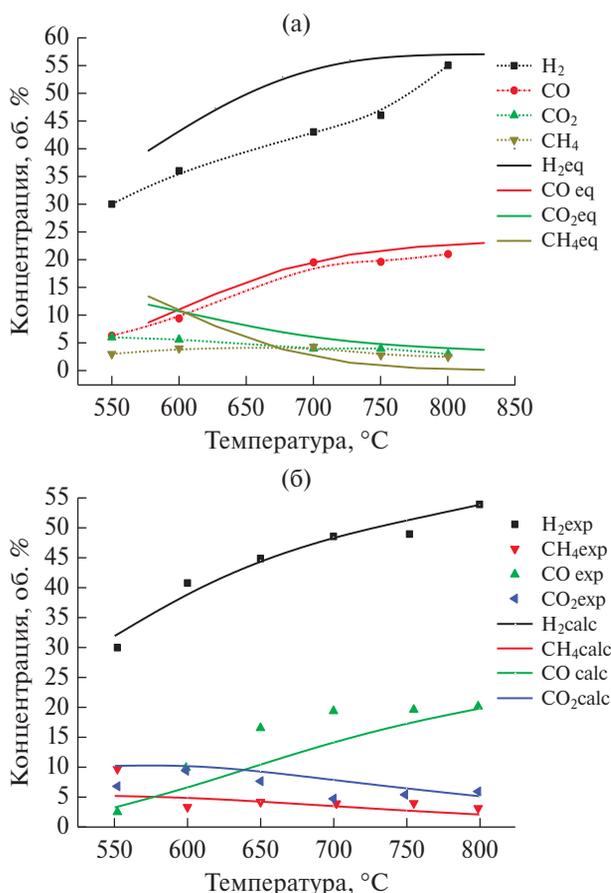


Рис. 12. Концентрация продуктов реакции паровой конверсии этанола в структурированном реакторе из пяти пластин: а – экспериментальные данные (точки) по отношению к равновесным кривым (линии); б – экспериментальные данные по отношению к результатам моделирования (линии). Реакционная смесь 30% EtOH + 60% H<sub>2</sub>O + N<sub>2</sub>, время контакта 0.3 с [151].

лируется диффузионным переносом кислорода через пористые слои мембраны. Используемая модель дает удовлетворительное согласование экспериментальных и расчетных данных, а также позволяет предсказать экспериментально наблюдаемое снижение селективности по окиси углерода и водороду вследствие интенсивного расхода метана по маршруту глубокого окисления.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение новых эффективных технологий синтеза нанокристаллических оксидов со структурой флюорита, перовскита и шпинели на основе модифицированного метода Пекини и синтеза в сверхкритических спиртах в проточном режиме позволяет обеспечить необходимую однородность пространственного распределения элементов в нанодоменах оксидов, необходимую для контроля их функциональных характеристик, включая прочность связи, подвижность и реакционную способность кислорода. На основе таких нанокристаллических оксидов оптимизированного состава, промотированных металлами платиновой группы и никелем, а также их нанокompозитов созданы высокоэффективные и устойчивые к зауглероживанию активные компоненты катализаторов трансформации биогаза и биотоплив в синтез-газ и водород путем селективного окисления, паровой/углекислотной конверсии и автотермического риформинга (парокислородная или углекислотно-кислородная конверсия). Развитая межфазная граница (наряду с сильным взаимодействием металл–носитель) создают условия для реализации стадийной схемы реакций, включающей независимую активацию молекул топлив на металлических центрах, а молекул окислителя – на центрах оксидного носителя. Быстрый перенос реакционноспособных форм кислорода к границе раздела металл–оксид и их взаимодействие с активированными формами молекул топлив обеспечивают образование синтез-газа. Нанесение тонких слоев оптимизированных активных компонентов на структурированные теплопроводные носители, а также на поверхности ассиметричных керамических мембран с селективной проницаемостью по кислороду или водороду показало их работоспособность и эффективность в высокопроизводительных реакторах для получения синтез-газа из биотоплив, а также мембранных реакторах для трансформации биотоплив с сопряженным выделением водорода из продуктов реакции.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работы по исследованию структурированных катализаторов и мембран выполнены в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № 0303-2016-0013). Авторы выражают признательность Российскому научному фонду за финансирование работ по синтезу катализаторов в сверхкритической среде и их исследованию (проект № 18-73-10167).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Graves C., Ebbesen S.D., Mogensen M., Lackner K.S. // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2011. V. 15. P. 1.
2. Vlachos D.G., Caratzoulas S. // *Chem. Eng. Sci.* 2010. V. 65. P. 18.
3. Ma J., Sun N., Zhang X., Zhao N., Xiao F., Wei W., Sun Y. // *Catal. Today.* 2009. V. 148. P. 221.
4. Usman M., WanDaud W.M.A., Abbas H.F. // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2015. V. 45. P. 710.
5. Kumar N., Shojaee M., Spivey J.J. // *Curr. Opin. Chem. Eng.* 2015. V. 9. P. 8.
6. Tomishige K., Li D., Tamura M., Nakagawa Y. // *Catal. Sci. Technol.* 2017. V. 7. P. 3952.
7. Pakhare D., Spivey J. // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. P. 7813.
8. Al-Fatesh A.S., Ibrahim A.A., Haider S., Fakeeha A.H. // *J. Chin. Chem. Soc.* 2013. V. 60. P. 1297.
9. Li D., Li X., Gong J. // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. P. 11529.
10. Vaidya P.D., Rodrigues A.E. // *Chem. Eng. J.* 2006. V. 117. P. 39.
11. Chen J., Sun J., Wang Y. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017. V. 56. № 16. P. 4627.
12. Chattanathan S.A., Adhikari S., Abdoulmoumine N. // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2012. V. 16. P. 2366.
13. Llorca J., Cortes Corberan V., Divins N.J., Fraile R.O., Taboada E. *Hydrogen from Bioethanol/Renewable Hydrogen Technologies: Production, Purification, Storage, Application and Safety.* Elsevier, 2013. P. 135.
14. Bion N., Eprona F., Duprez D. // *Catalysis.* 2010. V. 22. P. 1.
15. Contreras J.L., Salmones J., Colín-Luna J.A., Nuno L., Quintana B., Cordova I., Zeifert B., Tapia C., Fuentes G.A. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2014. V. 39. P. 18835.
16. Hou T., Zhang S., Chen Y., Wang D., Cai W. // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2015. V. 44. P. 132.
17. Sharma Y.C., Kumar A., Prasad R., Upadhyay S.N. // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2017. V. 74. P. 89.
18. Silva J.M., Soria M.A., Madeira L.M. // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2015. V. 42. P. 1187.
19. Papageridis K.N., Siakavelas G., Charisiou N.D., Avraam D.G., Tzounis L., Kousi K., Goula M.A. // *Fuel Process. Technol.* 2016. V. 152. P. 156.
20. Hu X., Lu G. // *Appl. Catal. B: Env.* 2010. V. 99. P. 289.
21. De S., Zhang J., Luque R., Yan N. // *Energ. Environ. Sci.* 2016. V. 9. P. 3314.
22. Sadykov V., Bobrova L., Pavlova S., Simagina V., Markarshin L., Parmon V., Ross J.R.H., Van Veen A.C., Mirodatos C. *Syngas Generation from Hydrocarbons and Oxygenates with Structured Catalysts.* Nova Science Publishers, N.Y., 2012. P. 140.
23. Sadykov V.A., Pavlova S.N., Alikina G.M., Sazonova N.N., Mezentseva N.V., Arapova M.V., Rogov V.A., Krieger T.A., Ishchenko A.V., Gulyaev R.V., Zadesenets A.V., Roger A.-C., Chan-Thaw C.E., Smorygo O. *Perovskite-Based Catalysts for Transformation of Natural Gas and Oxygenates into Syngas / Perovskite: Crystallography, Chemistry and Catalytic Performance*, ed. J. Zhang and H. Li. Nova Science Publishers, N.Y., 2013. P. 1.
24. Faungnawakij K., Tanaka Y., Shimoda N., Fukunaga T., Kikuchi R., Eguchi K. // *Appl. Catal. B: Env.* 2007. V. 74. P. 144.
25. Sadykov V.A., Mezentseva N.V., Alikina G.M., Bunina R.V., Pelipenko V.V., Lukashevich A.I., Vostrikov Z.Y., Rogov V.A., Krieger T.A., Ishchenko A.V., Zaikovskii V.I., Bobrova L.N., Ross J.R., Smorygo O.L., Smirnova A. *at al.* Nanocomposite catalysts for steam reforming of methane and biofuels: design and perfor-

- mance / Nanocomposite Materials, Theory and Applications. Vienna: INTECH, 2011. P. 909.
26. Wang Z., Wang C., Chen S., Liu Y. // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. P. 5644.
  27. Kapokova L., Pavlova S., Bunina R., Alikina G., Krieger T., Ishchenko A., Rogov V., Sadykov V. // Catal. Today. 2011. V. 164. P. 227.
  28. Pavlova S., Kapokova L., Bunina R., Alikina G., Sazonova N., Krieger T., Ishchenko A., Rogov V., Gulyaev R., Sadykov V., Mirodatos C. // Catal. Sci. Technol. 2012. V. 2. P. 2099.
  29. Sadovskaya E.M., Frolov D.D., Goncharov V.B., Fedorova A.A., Morozov I.V., Klyushin A.Yu., Vinogradov A.S., Smal E.A., Sadykov V.A. // Catal. Sustain. Energy. 2016. V. 3. P. 25.
  30. Sadykov V., Zarubina V., Pavlova S., Krieger T., Alikina G., Lukashevich A., Muzykantov V., Sadovskaya E., Mezentsseva N., Zevak E., Belyaev V., Smorygo O. // Catal. Today. 2010. V. 156. P. 173.
  31. Sadykov V., Ereemeev N., Sadovskaya E., Bobin A., Ishchenko A., Pelipenko V., Muzykantov V., Krieger T., Amanbaeva D. // Solid State Ionics. 2015. V. 273. P. 35.
  32. Sadykov V., Usoltsev V., Yeremeev N., Mezentsseva N., Pelipenko V., Krieger T., Belyaev V., Sadovskaya E., Muzykantov V., Fedorova Yu., Ishchenko A., Salanov A., Okhlupin Yu., Uvarov N., Smorygo O. et al. // J. Europ. Ceram. Soc. 2013. V. 33. P. 2241.
  33. Sadykov V.A., Krasnov A.V., Fedorova Yu.E., Lukashevich A.I., Bepalko Yu.N., Ereemeev N.F., Skriabin P.I., Valeev K.R., Smorygo O.L. // Int. J. Hydrogen Energy. 2018 (in press).  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.182>
  34. Vernikovskaya N.V., Bobrova L.N., Pinaeva L.G., Sadykov V.A., Zolotar'skii I.A., Sobyanyin V.A., Buyakou I., Kalinin V., Zhdanok S. // Chem. Eng. J. 2007. V. 134. P. 180.
  35. Bobrova L., Vernikovskaya N., Sadykov V. // Catal. Today. 2009. V. 144. P. 185.
  36. Shelepova E., Vedyagin A., Sadykov V., Mezentsseva N., Fedorova Y., Smorygo O., Klenov O., Mishakov I. // Catal. Today. 2016. V. 268. P. 103.
  37. Bobrova L.N., Sadykov V.A., Mezentsseva N.V., Pelipenko V.V., Vernikovskaya N.V., Klenov O.P., Smorygo O.L. // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. № 8. P. 4632.
  38. Smorygo O.L., Sadykov V.A., Bobrova L.N. Open Cell Foams as Substrates For Design of Structured Catalysts, Solid Oxide Fuel Cells and Supported Asymmetric Membrane. Nova Science Publishers, 2016. P. 207
  39. Reddy B.M., Kumar T.V., Durgasri N. / Catalysis by Ceria and related materials, 2<sup>nd</sup> Edition, eds. Trovarelli A. and Fornasiero P. Imperial College Press, 2013. P. 397.
  40. Pechini M.P. Pat. 3330697, Sprague Electric Co, 1967.
  41. Sadykov V.A., Simonov M.N., Mezentsseva N.V., Pavlova S.N., Fedorova Yu.E., Bobin A.S., Bepalko Yu.N., Ishchenko A.V., Krieger T.A., Glazneva T.S., Larina T.V., Cherepanova S.V., Kaichev V.V., Saraev A.A., Chesalov Yu.A. et al. // Open Chem. 2016. V. 14. P. 363.
  42. Martins M.L., Florentino A.O., Cavalheiro A.A., Silva R.I.V., Dos Santos D.I., Saeki M.J. // Ceram. Int. 2014. V. 40. P. 16023.
  43. Arapova M.V., Pavlova S.N., Rogov V.A., Krieger T.A., Ishchenko A.V., Roger A.-C. // Catal. Sustain. Energy. 2014. V. 1. P. 10.
  44. Sui R., Charpentier P. // Chem. Rev. 2012. V. 112. № 6. P. 3057.
  45. Smirnova M.Y., Pavlova S.N., Krieger T.A., Bepalko Y.N., Anikeev V.I., Chesalov Y.A., Kaichev V.V., Mezentsseva N.V., Sadykov V.A. // J. Phys. Chem. B. 2017. V. 11. № 8. P. 1312.
  46. Smirnova M.Yu., Bobin A.S., Pavlova S.N., Ishchenko A.V., Selivanova A.V., Kaichev V.V., Cherepanova S.V., Krieger T.A., Arapova M.V., Roger A.-C., Adamski A., Sadykov V.A. // Open Chem. 2017. V. 15. P. 412.
  47. Advanced Nanomaterials for Catalysis and Energy. Synthesis, Characterization and Applications / Ed. Vladislav A. Sadykov. Elsevier, 2019. 567 p. ISBN:978-0-12-814807-5
  48. Hosseini S.A., Alvarez-Galvan M.C. // Taiwan J. Inst. Chem. Eng. 2016. V. 61. P. 261.
  49. Szijjarto G.P., Paszti Z., Sajo I., Erdohelyi A., Radnoczi G., Tompos A. // J. Catal. 2013. V. 305. P. 290.
  50. Hammiche-Bellal Y., Djadoun A., Meddour-Boukhobza L., Benadda A., Auroux A., Berger M.-H., Mernache F. // Mater. Chem. Phys. 2016. V. 177. P. 384.
  51. Saberi A., Golestani-Fard F., Sarpoolaky H., Willert-Porada M., Gerdes T., Simonc R. // J. Alloys Compd. 2008. V. 462. P. 142.
  52. Papavasiliou J., Avgouropoulos G., Ioannides T. // Catal. Commun. 2005. V. 6. P. 497.
  53. Martins M.L., Florentino A.O., Cavalheiro A.A., Silva R.I.V., Dos Santos D.I., Saeki M.J. // Ceram. Int. 2014. V. 40. P. 16023.
  54. Gama L., Ribeiro M.A., Barros B.S., Kiminami R.H.A., Weber I.T., Costa A.C.F.M. // J. Alloys Compd. 2009. V. 483. P. 453.
  55. Muroyama H., Nakase R., Matsui T., Eguchi K. // Int. J. Hydrogen Energy. 2010. V. 35. P. 1575.
  56. Mobini S., Meshkani F., Rezaei M. // J. Environ. Chem. Eng. 2017. V. 5. P. 4906.
  57. Kim H.-N., Kim J.-M., Kim M.-J., Ko J.-W., Park Y.-J., Lee K., Choi D.H. // Ceram. Int. 2017. V. 43. P. 11312.
  58. Camargo M.T.T., Jacques Q., Caliman L.B., Miagava J., Hotza D., Castro R.H.R., Gouvêa D. // Mater. Lett. 2016. V. 171. P. 232.
  59. Giannakas A.E., Ladavos A.K., Armatas G.S., Pomonis P.J. // Appl. Surf. Sci. 2007. V. 253. P. 6969.
  60. Cosovic A.R., Zak T., Glisic S.B., Sokic M.D., Lazarevic S.S., Cosovic V.R., Orlovic A.M. // J. Supercrit. Fluids. 2016. V. 113. P. 96.
  61. Rahmat N., Yaakob Z., Pudukudy M., Rahman N.A., Jahaya S.S. // Powder Technol. 2018. V. 329. P. 409.
  62. Sadykov V.A., Kriventsov V.V., Moroz E.M., Borchert Yu.V., Zyuzin D.A., Kol'ko V.P., Kuznetsova T.G., Ivanov V.P., Boronin A.I., Mezentsseva N.V., Burgina E.B., Ross J. // Solid State Phenom. 2007. V. 128. P. 81.
  63. Sadykov V.A., Mezentsseva N.V., Alikina G.M., Lukashevich A.I., Borchert Yu.V., Kuznetsova T.G., Ivanov V.P., Trukhan S.N., Paukshitis E.A., Muzykantov V.S., Kuznetsov V.L., Rogov V.A., Ross J., Kemnitz E., Mirodatos C. // Solid State Phenom. 2007. V. 128. P. 239.
  64. Kol'ko V., Zyuzin D., Sadykov V., Kriventsov V., Moroz E. // Glass Phys. Chem. 2007. V. 33. № 4. P. 470.
  65. Sadykov V.A., Kuznetsova T.G., Alikina G.M., Frolova Yu.V., Lukashevich A.I., Muzykantov V.S., Rogov V.A., Batuev L.Ch., Kriventsov V.V., Kochubei D.I., Moroz E.M., Zyuzin D.A., Paukshitis E.A., Burgina E.B., Trukhan S.N. et al. Ceria-based fluorite-like oxide solid solutions promoted by precious metals as catalysts of methane transformation into syngas / New Topics in Catalysis Research, ed. D.K. McReynolds. Nova Science Publishers, N.Y., 2007. P. 97.
  66. Кузнецова Т.Г., Садыков В.А. // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 6. С. 886.
  67. Sadykov V., Mezentsseva N., Simonov M., Smal E., Arapova M., Pavlova S., Fedorova Y., Chub O., Bobrova L.,

- Kuzmin V., Ishchenko A., Krieger T., Roger A.-C., Parkhomenko K., Mirodatos C. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40. P. 7511.
68. *Sadykov V., Pavlova S., Smal E., Arapova M., Simonov M., Mezentseva N., Rogov V., Glazneva T., Lukashevich A., Roger A.-C., Parkhomenko K., van Veen A., Smorygo O.* // Catal. Today. 2017. V. 293–294. P. 176.
69. *Arapova M.V., Pavlova S.N., Larina T.V., Glazneva T.S., Rogov V.A., Krieger T.A., Sadykov V.A., Smorygo O.L., Parkhomenko K., Roger A.* Hydrogen and syngas production via ethanol steam reforming over supported nickelates / Materials and Technologies for Energy Efficiency, ed. A. Mendes-Vilas. Brown Walker Press, Florida, 2015. P. 131.
70. *Slostowski C., Marre S., Babot O., Toupance T., Aumonier C.* // Langmuir. 2014. V. 30. P. 5965.
71. *Ищенко А.В.* Исследование микроструктуры материалов катодов, анодов и электролитов твердооксидных топливных элементов методом просвечивающей электронной микроскопии. Диссертация. Институт катализа СО РАН, 2017.
72. *Cortés Corberán V., Rives V., Mezentseva N.V., Sadykov V.A., Martínez-Tamayo E.* Nanostructured Metal Oxide Catalyst / Nanotechnology for Sustainable Manufacturing, ed. D. Rickerby. CRC Press, 2014. P. 151.
73. *Sadykov V., Mezentseva N., Muzykantov V., Efremov D., Gubanov E., Sazonova N., Van Veen A.* // MRS Proceedings. 2009. V. 1122. P. O05-03.
74. *Shmakov A.N., Cherepanova S.V., Zyuzin D.A., Fedorova Yu.E., Bobrikov I.A., Roger A.-C., Adamski A., Sadykov V.A.* // Open Chem. 2017. V. 15. P. 438.
75. *Bengaard H.S., Norskov J.K., Sehested J., Clausen B.S., Nielsen L.P., Molenbroek A.M., Rostrup-Nielsen J.R.* // J. Catal. 2002. V. 209. P. 365.
76. *Bulgakov N., Sadykov V., Lunin V., Kemnitz E.* // React. Kinet. Catal. Lett. 2002. V. 76. № 1. P. 111.
77. *Sadykov V.A., Bulgakov N.N., Muzykantov V.S., Kuznetsova T.G., Alikina G.M., Lukashevich A.I., Potapova Yu.V., Rogov V.A., Burgina E.B., Zaikovskii V.I., Moroz E.M., Litvak G.S., Yakovleva I.S., Isupova L.A., Zyryanov V.V. et al.* Mobility and Reactivity of the Surface and Lattice Oxygen of Some Complex Oxides with Perovskite Structure / Mixed Ionic Electronic Conducting Perovskites for Advanced Energy Systems, eds. Orlovskaya N., Browning N. Kluwer Academic Publishers, Boston/Dordrecht/London, 2004. P. 49.
78. *Sadykov V., Rogov V., Ermakova E., Arendarsky D., Mezentseva N., Alikina G., Sazonova N., Bobin A., Pavlova S., Schuurman Y., Mirodatos C.* // Thermochim. Acta. 2013. V. 567. P. 27.
79. *Bobin A.S., Sadykov V.A., Rogov V.A., Mezentseva N.V., Alikina G.M., Sadovskaya E.M., Glazneva T.S., Sazonova N.N., Smirnova M.Yu., Veniaminov S.A., Mirodatos C., Galvita V., Marin G.B.* // Top. Catal. 2013. V. 56. P. 958.
80. *Simonov M.N., Sadykov V.A., Rogov V.A., Bobin A.S., Sadovskaya E.M., Mezentseva N.V., Ishchenko A.V., Krieger T.A., Roger A.-C., van Veen A.C.* // Catal. Today. 2016. V. 277. P. 157.
81. *Simonov M., Rogov V., Smirnova M., Sadykov V.* // Catalysts. 2017. V. 7. № 9. P. 268.
82. *Pinaeva L.G., Sadovskaya E.M., Ivanova Yu.A., Kuznetsova T.G., Prosvirin I.P., Sadykov V.A., Schuurman Y., van Veen A.C., Mirodatos C.* // Chem. Eng. J. 2014. V. 257. P. 281.
83. *Pinaeva L., Sadovskaya E., Smal E., Bobin A., Sadykov V.* // Chem. Eng. J. 2018. V. 333. P. 101.
84. *Sadykov V.A., Gubanov E.L., Sazonova N.N., Pokrovskaya S.A., Chumakova N.A., Mezentseva N.V., Bobin A.S., Gulyaev R.V., Ishchenko A.V., Krieger T.A., Mirodatos C.* // Catal. Today. 2011. V. 171. P. 140.
85. *Mirodatos C., van Veen A.C., Pokrovskaya S.A., Chumakova N.A., Sazonova N.N., Sadykov V.A.* // Chem. Eng. J. 2018. V. 343. P. 530.
86. *Bitter J.H., Seshan K., Lercher J.A.* // J. Catal. 1998. V. 176. P. 93.
87. *Larina T.V., Fedorova Y.E., Krieger T.A., Ishchenko A.V., Glazneva T.S., Sadovskaya E.M., Ereemeev N.F., Sadykov V.A.* // Catal. Sustain. Energy. 2017. V. 4. P. 73.
88. *Bespalko Y., Sadykov V., Ereemeev N., Skryabin P., Krieger T., Sadovskaya E., Bobrova L., Uvarov N., Lukashevich A., Krasnov A., Fedorova Y.* // Composite Struct. 2018. V. 202. P. 1263.
89. *Sadykov V.A., Kuznetsova T.G., Frolova Yu.V., Alikina G.M., Lukashevich A.I., Rogov V.A., Muzykantov V.S., Pinaeva L.G., Sadovskaya E.M., Ivanova Yu.A., Paukshtis E.A., Mezentseva N.V., Bataev L.Ch., Parmon V.N., Neophytides S. et al.* // Catal. Today. 2006. V. 117. P. 475.
90. *Sadykov V., Muzykantov V., Bobin A., Mezentseva N., Alikina G., Sazonova N., Sadovskaya E., Lukashevich A., Mirodatos C.* // Catal. Today. 2010. V. 157. P. 55.
91. *Sazonova N.N., Pavlova S.N., Pokrovskaya S.A., Chumakova N.A., Sadykov V.A.* // Chem. Eng. J. 2009. V. 154. P. 17.
92. *Sazonova N.N., Sadykov V.A., Bobin A.S., Pokrovskaya S.A., Gubanov E.L., Mirodatos C.* // React. Kinet. Catal. Lett. 2009. V. 98. P. 35.
93. *Sadykov V., Mezentseva N., Zevak E., Bobin A., Krieger T., Gulayev R., Ischenko A., Gubanov E., Sazonova N., Alikina G., Shuurman Y., Mirodatos C.* Nanocrystalline doped ceria-zirconia solid solutions promoted by Pt and/or Ni: structure, surface properties and catalytic performance in reactions of syngas production. First Int. Conf. on Materials for Energy, Extended Abstracts, Book B, Dechema, 2010. P. 845
94. *Yaseneva P., Pavlova S., Sadykov V., Alikina G., Lukashevich A., Rogov V., Belochapkine S., Ross J.* // Catal. Today. 2008. V. 137. P. 23.
95. *Sadykov V., Sobyenin V., Mezentseva N., Alikina G., Vostrikov Z., Fedorova Yu., Pelipenko V., Usoltsev V., Tikhov S., Salanov A., Bobrova L., Beloshapkin S., Ross J.R.H., Smorygo O., Ulyanitskii V., Rudnev V.* // Fuel. 2010. V. 89. P. 1230.
96. *Royer S., Duprez D., Can F., Courtois X., Batiot-Dupeyrat C., Laassiri S., Alamdari H.* // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 10292.
97. *Zhu J., Li H., Zhong L., Xiao P., Xu X., Yang X., Zhao Z., Li J.* // ACS Catal. 2014. V. 4. P. 2917.
98. *Zhu H., Zhang P., Dai S.* // ACS Catal. 2015. V. 5. P. 6370.
99. *Evans E., Staniforth J.Z., Darton R.J., Ormerod R.M.* // Green Chem. 2014. V. 16. P. 4587.
100. *Gallego G.S., Batiot-Dupeyrat C., Barrault J., Florez E., Mondragon F.* // Appl. Catal. A: Gen. 2008. V. 334. P. 251.
101. *Gallego G.S., Marin J.G., Batiot-Dupeyrat C., Barrault J., Mondragon F.* // Appl. Catal. A: Gen. 2009. V. 369. P. 97.
102. *Goldwasser M.R., Rivas M.E., Pietri E., Perez-Zurita M.J., Cubeiro M.L., Gingembre L., Leclercq L., Leclercq G.* // Appl. Catal. A: Gen. 2003. V. 255. P. 45.
103. *Araujo G.C., Lima S.M., Assaf J.M., Pena M.A., Garcia Fierro J.L., Rangel M.D.C.* // Catal. Today. 2008. V. 133–135. P. 129.
104. *Balat H., Kirtay E.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2010. V. 35. P. 7416.

105. Baruah R., Dixit M., Basarkar P., Parikh D., Bhargava A. // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2015. V. 51. P. 1345.
106. Chen S.Q., Liu Y. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2009. V. 34. P. 4735.
107. Chen S.Q., Wang H., Liu Y. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2009. V. 34. P. 7995.
108. Zhao L., Wei Y., Huang Y., Liu Y. // *Catal. Today.* 2016. V. 259. P. 430.
109. Wang Z., Wang H., Liu Y. // *RSC Advances.* 2013. V. 3. P. 10027.
110. Huang L., Zhang F., Wang N., Chen R., Hsu A.T. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2012. V. 37. P. 1272.
111. Wu G., Li S., Zhang C., Wang T., Gong J. // *Appl. Catal. B: Env.* 2014. V. 144. P. 277.
112. Surendar M., Sagar T.V., Raveendra G., Ashwani Kumar M., Lingaiah N., Rama Rao K.S., Sai Prasad P.S. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2016. V. 41. P. 2285.
113. Chen G., Yao J., Liu J., Yan B., Shan R. // *Renew. Energ.* 2016. V. 91. P. 315.
114. Mota N., Ivarez-Galvan M.C.A., Al-Zahrani S.M., Navarro R.M., Fierro J.L.G. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2012. V. 37. P. 7056.
115. Urasaki K., Tokunaga K., Sekine Y., Matsukata M., Kikuchi E. // *Catal. Commun.* 2008. V. 9. P. 600.
116. Chen H., Yu H., Peng F., Yang G., Wang H., Yang J., Tang Y. // *Chem. Eng. J.* 2010. V. 160. P. 333.
117. Marinho A.L.A., Rabelo-Neto R.C., Noronha F.B., Mattos L.V. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2016. V. 520. P. 53.
118. Lin K.-H., Wang C.-B., Chien S.-H. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2013. V. 38. P. 3226.
119. Lima S.M., Silva A.M., Costa L.O.O., Assaf J.M., Jacobs G., Davis B.H., Mattos L.V., Noronha F.B. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2010. V. 377. P. 181.
120. Sadykov V., Mezentseva N., Fedorova Yu., Lukashevich A., Pelipenko V., Kuzmin V., Simonov M., Ishchenko A., Vostrikov Z., Bobrova L., Sadovskaya E., Muzykantov V., Zadesenets A., Smorygo O., Roger A.-C., Parkhomenko K. // *Catal. Today.* 2015. V. 251. P. 19.
121. Martinelli D.M.H., Melo D.M.A., Pedrosa A.M.G., Martinelli A.E., Melo M.A.F., Batista M.K.S. // *Mater. Sci. Appl.* 2012. V. 3. P. 363.
122. Ammendola P., Cammisia E., Lisi L., Ruoppolo G. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. V. 51. P. 7475.
123. Zeng G.M., Shao J.J., Gu R.X., Li Y.D. // *Catal. Today.* 2014. V. 233. P. 31.
124. Rivas I., Alvarez J., Pietri E., Pe'rez-Zurita M.J., Goldwasser M.R. // *Catal. Today.* 2010. V. 149. P. 388.
125. Zhao L., Hana T., Wang H., Zhang L., Liu Y. // *Appl. Catal. B: Env.* 2016. V. 187. P. 19.
126. Lemonidou A., Vasalos I.A. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2002. V. 228. P. 227.
127. Koo K., Roh H.-S., Seo Y.T., Seo D.J., Yoon W.L., Park S.B. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2008. V. 340. P. 183.
128. Xu L., Wang F., Chen M., Fan X., Yang H., Nie D., Qi L. // *J. CO<sub>2</sub> Utilization.* 2017. V. 18. P. 1.
129. Ma H., Zeng L., Tian H., Li D., Wang X., Li X., Gong J. // *Appl. Catal. B: Env.* 2016. V. 181. P. 321.
130. Sadykov V., Chub O., Chesalov Yu., Mezentseva N., Pavlova S., Arapova M., Rogov V., Simonov M., Roger A.-C., Parkhomenko K., Van Veen A. // *Top. Catal.* 2016. V. 59. P. 1332.
131. Bobrova L.N., Bobin A.S., Mezentseva N.V., Sadykov V.A., Thybaut J.W., Marin G.B. // *Appl. Catal. B: Env.* 2016. V. 182. P. 513.
132. Makarshin L.L., Sadykov V.A., Andreev D.V., Gribovskii A.G., Privezentsev V.V., Parmon V.N. // *Fuel Process. Technol.* 2015. V. 131. P. 21.
133. Ma Y.H. *Advanced Membrane Technology and Applications.* John Wiley & Sons, New York, 2009. P. 671.
134. Hedayati A. *Doct. Thesis.* Universitat Politècnica de Catalunya BarcelonaTECH, Barcelona, 2016. P. 5.
135. Koch R., López E., Divins N.J., Allué M., Jossen A., Riera J., Llorca J. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2013. V. 38. P. 5605.
136. Yang N.-T., Kathiraser Y., Kawi S. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2013. V. 38. P. 4483.
137. Yang T., Shi G.M., Chung T.-S. // *Adv. Energy Mater.* 2012. V. 2. P. 1358.
138. Mercadelli E., Montaleone D., Gondolini A., Pinasco P., Sanson A. // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. P. 8010.
139. Sadykov V.A., Pavlova S.N., Kharlamova T.S., Muzykantov V.S., Uvarov N.F., Okhlupin Yu.S., Ishchenko A.V., Bobin A.S., Mezentseva N.V., Alikina G.M., Lukashevich A.I., Krieger T.A., Larina T.V., Bulgakov N.N., Tapilin V.M. *at al.* Perovskites and Their Nanocomposites with Fluorite-Like Oxides as Materials for Solid Oxide Fuel Cells Cathodes and Oxygen-Conducting Membranes: Mobility and Reactivity of the Surface/Bulk Oxygen as a Key Factor of Their Performance / Perovskites: Structure, Properties and Uses, ed. M. Borowski. Nova Science Publishers, N.Y., 2010. P. 67.
140. Magrasó A., Haugrud R. // *J. Mater. Chem. A.* 2014. V. 2. P. 12630.
141. Escolástico S., Solís C., Haugrud R., Magrasó A., Serra J.M. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2017. V. 42. P. 11392.
142. Bobrova L.N., Vernikovskaya N.V., Kagyrmanova A.P., Kashkin V.N., Zolotarskii I.A. *Application of Mathematical Modeling and Simulation to Study the Complexity of the Basic Chemical and Physical Phenomena in Catalytic Reactors / Mathematical Modeling*, ed. C.R. Brennan. Nova Science Publishers, 2012. P. 475.
143. Vernikovskaya N.V. // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 329. P. 15.
144. Кленов О.П., Носков А.С. *Применение вычислительной гидродинамики при моделировании каталитических реакторов / Михаил Гаврилович Слинько – служение науке и отечеству.* Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2014. С. 484.
145. Klenov O.P., Pokrovskaya S.A., Chumakova N.A., Pavlova S.N., Sadykov V.A., Noskov A.S. // *Catal. Today.* 2009. V. 144. № 3–4. P. 258.
146. Bobrova L., Zolotarskii I., Sadykov V., Pavlova S., Snegurenko O., Tikhov S., Korotkich V., Kuznetsova T., Sobyenin V., Parmon V. // *Chem. Eng. Sci.* 2005. V. 107. P. 171.
147. Bobrova L., Zolotarsky I., Sadykov V., Sobyenin V. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2007. V. 32. № 16. P. 3698.
148. Marengo S., Comotti P., Galli G. // *Catal. Today.* 2003. V. 81. P. 205.
149. Vagin D., Bobrova L., Soloveychik Yu., Sadykov V., Parmon V. // *Russian-Spain International conference, Nanostructured catalysts and catalytic processes for the innovative energetics and sustainable development*, Print-CD volume, 2011. P. 71.
150. Bobrova L., Andreev D., Ivanov E., Mezentseva N., Simonov M., Makarshin L., Gribovskiy A., Sadykov V. // *Catalysts.* 2017. V. 7. P. 1.
151. Sadykov V., Bobrova L., Vostrikov Z., Vernikovskaya N. and Mezentseva, N. / XII Eur. Cong. on Cat. (EuropaCat-XII). Kazan. Russia. 2015. P. 224.
152. Kechagiopoulos P.N., Thybaut J.W., Bobrova L.N., Sadykov V.A., Marin G.B. / 22nd Int. Symp. on Chem. React. Eng. (ISCRE 22). Maastricht. The Netherlands. 2012. P. 816.